

Blockcopolymere als Haftvermittler für Kunststoff-Metallverbünde



TECHNISCHE
UNIVERSITÄT
DARMSTADT

Vom Fachbereich Chemie
der Technischen Universität Darmstadt

zur Erlangung des akademischen Grades

Doktor-Ingenieurs (Dr.-Ing.)

genehmigte
Dissertation

vorgelegt von


Dipl.-Ing. Konrad Burlon
aus Frankfurt am Main

Referent:	Prof. Dr. Matthias Rehahn
Korreferent:	Prof. Dr. Markus Biesalski
Tag der Einreichung:	16. Mai 2012
Tag der mündlichen Prüfung:	02. Juli 2012

Darmstadt 2012

D 17





Meiner lieben Frau





Die vorliegende Arbeit wurde am Ernst-Berl-Institut für Technische Chemie und Makromolekulare Chemie der Technischen Universität Darmstadt unter der Leitung von Herrn Prof. Dr. Matthias Rehahn in der Zeit von Mai 2008 bis Mai 2012 durchgeführt.





„Religion und Naturwissenschaft - sie schließen sich nicht aus, wie manche heutzutage glauben oder fürchten, sondern sie ergänzen und bedingen einander. Wohl den unmittelbarsten Beweis für die Verträglichkeit von Religion und Naturwissenschaft auch bei gründlich-kritischer Betrachtung bildet die historische Tatsache, dass gerade die größten Naturforscher aller Zeiten, Männer wie Kepler, Newton, Leibniz von tiefer Religiosität durchdrungen waren. Die Naturwissenschaft braucht der Mensch zum Erkennen, die Religion aber braucht er zum Handeln, weil wir mit unseren Willensentscheidungen nicht warten können, bis die Erkenntnisse vollständig, und bis wir allwissend geworden sind.“

Religion und Naturwissenschaft, Max Planck





I. Inhaltsverzeichnis

I. Inhaltsverzeichnis	i
II. Abkürzungsverzeichnis	v
1. Einleitung	1
2. Motivation	3
2.1. Haftung	3
2.2. Haftvermittler	5
3. Aufgabenstellung	8
4. Hintergründe zu Blockcopolymeren	9
4.1. Phasenseparation von Blockcopolymeren	9
4.2. Synthese von Blockcopolymeren	10
4.2.1. Anionische Polymerisation	11
4.3. Blockcopolymere zur Funktionalisierung	13
4.4. Additionsreaktionen an Doppelbindungen	14
4.4.1. Hydrophosphonierung	14
4.4.2. Epoxidierung	15
4.4.3. Hydroborierung	15
4.4.4. Hydrosilylierung	16
4.5. Reaktionen zur Erzeugung von Phosphonsäureesterderivaten	17
4.5.1. MICHAELIS-ARBUZOV-Reaktion	17
5. Strategien zur Synthese der Haftvermittler	19
6. Ergebnisse und Diskussion der Synthesen	22
6.1. Nomenklatur verschiedener Polybutadiene und deren Derivate	22
6.2. Polybutadiene	24
6.3. Copolymersynthesen	24
6.3.1. Poly(styrol-b-butadien)-Copolymere	25
6.3.2. Poly(butadien-b-butadien)-Copolymere	28
6.3.3. Statistische Copolymere aus Styrol und Butadien	29
6.3.4. Synthese von Poly(styrol-b-vinylethylphosphonat)	30
6.4. Versuche zur Funktionalisierung von Polybutadien	30
6.4.1. Versuche zur Hydrophosphonierung der Vinyl Doppelbindung im PB	30
6.4.2. Versuch zur Epoxidierung der Vinyl Doppelbindung im PB	32
6.4.3. Versuche zur Hydroborierung der Vinyl Doppelbindung im PB	34
6.5. Hydrosilylierung	35
6.5.1. Modellreaktion zur Hydrosilylierung von Polybutadien	36
6.5.2. Versuche zur Reaktion von Chlormethylsilan mit Polybutadienen	37
6.5.3. Reaktion von Dimethyl(chlormethyl)silan mit Polybutadienen	39
6.5.4. Reaktion von Dimethyl(chlormethyl)silan mit <i>SB</i> -Polymeren	41

6.5.5. Reaktion von Dimethyl(chlormethyl)silan mit <i>BB</i> -Polymeren	44
6.6. Hydrierungen	45
6.6.1. Hydrierung von <i>BSi</i> -Polymeren	45
6.7. ARBUZOV-Reaktion zur Synthese phosphonierter Polymere	47
6.7.1. ARBUZOV-Reaktion an <i>BHSi</i> -Polymeren	47
6.7.2. ARBUZOV-Reaktion an <i>SBSi</i> -Polymeren	50
6.7.3. ARBUZOV-Reaktion an <i>BBSi</i> -Polymeren	54
6.8. Esterhydrolyse	55
6.8.1. Versuche zur Esterhydrolyse von <i>BHSiP</i> -, und <i>SBSiP</i> -Polymeren	55
7.Hintergrund zur Prüfung von Verbünden	57
8.Ergebnisse und Diskussion der mechanischen Prüfung der Blockcopolymere	59
8.1. Allgemeines	59
8.1.1. Handversuche	60
8.1.2. Wahl einer Prüfmethode	62
8.1.3. Herstellung der Prüfkörper eines Verbunds mit Haftvermittler	64
8.2. Blindproben	65
8.3. Zugversuche mit $S_{64} B_{53}^{85} Si^{99} P^{58}$ als Haftvermittler im System Polystyrol/Stahl	66
8.3.1. Versuche mit imprägnierten Zugstäben ohne Nachbehandlung	66
8.3.2. Versuche mit nachbehandelten imprägnierten Zugstäben	68
8.3.3. Versuche mit verschiedenen Konzentrationen der Diplösung	71
8.4. Vergleichsversuche mit verschiedenen Blockcopolymeren als Haftvermittler	73
8.4.1. Versuche mit $S_{71} B_{10}^{44} Si^{99} P^{73}$ als Haftvermittler	74
8.4.2. Versuche mit $S_{64} B_{53}^{85} Si^{99} P^{20}$ als Haftvermittler	75
8.4.3. Versuche mit $S_{91} - ran - B_{09}^{85} Si^{99} P^{21}$ als Haftvermittler	76
8.4.4. Versuche mit kommerziellen Blockcopolymeren	77
8.4.5. Versuche mit phosphonsäureesterhaltigen Blockcopolymeren	78
8.4.6. Versuche mit Blockcopolymeren ohne Phosphonsäureestergruppen	79
8.4.7. Versuche zur Klärung der haftvermittelnden Wirkung von $S_{64} B_{53}^{85}$	81
8.5. Versuche mit verschiedenen Matrixpolymeren	87
8.5.1. Versuche mit HIPS	87
8.5.2. Versuche mit SEBS	89
8.6. Versuche mit verschiedenen Metallen	92
8.6.1. Versuche mit Aluminium	92
8.6.2. Versuche mit Titan	94
8.7. Schälversuche als Vergleichsmethode	95
8.8. Versuche zur Analytik an der Grenzfläche zwischen Metall und Polymer	98
8.8.1. REM-Untersuchungen	98
8.8.2. Kontaktwinkelmessungen	100

8.8.3. Gitterschnitttest	101
8.8.4. Pyrolyse-GC-MS-Untersuchungen	103
8.8.5. ATR-IR-Untersuchungen	105
9. Zusammenfassung und Ausblick	107
10. ... Experimenteller Teil	110
10.1. Allgemeiner Experimenteller Teil	110
10.1.1. Synthesen	110
10.1.2. Allgemeine Vorschrift zur Erstellung von Standardprüfkörpern	111
10.1.3. Charakterisierung	113
10.2. Copolymersynthesen	115
10.2.1. Poly(styrol-b-butadien)-Copolymere	115
10.2.2. Poly(butadien-b-butadien)-Copolymere	117
10.2.3. Statistische Copolymere aus Styrol und Butadien	119
10.3. Versuche zur Funktionalisierung von Polybutadien	120
10.3.1. Versuche zur Hydrophosphonierung der Vinyl Doppelbindung im PB	120
10.3.2. Versuch zur Epoxidierung der Vinyl Doppelbindung im PB	122
10.3.3. Versuche zur Hydroborierung der vinylischen Doppelbindung im PB	124
10.4. Hydrosilylierung	125
10.4.1. Modellreaktion zur Hydrosilylierung von Polybutadien	125
10.4.2. Versuche zur Reaktion von Chlordimethylsilan mit Polybutadien	126
10.4.3. Reaktion von Dimethyl(chlormethyl)silan mit <i>B</i> -, <i>SB</i> - und <i>BB</i> -Polymeren	128
10.5. Hydrierungen	131
10.5.1. Hydrierung von <i>B</i> Si-Polymeren	131
10.6. ARBUZOV-Reaktion	133
10.6.1. ARBUZOV-Reaktion an <i>B</i> H <i>Si</i> -Polymeren	133
10.6.2. ARBUZOV-Reaktion an <i>S</i> B <i>Si</i> -Polymeren	136
10.6.3. ARBUZOV-Reaktion an <i>S</i> – <i>ran</i> – <i>B</i> Si-Polymeren	139
10.6.4. ARBUZOV-Reaktion an <i>B</i> B <i>Si</i> -Polymeren	140
10.7. Versuche zur Esterhydrolyse von <i>B</i> H <i>Si</i> P-, und <i>S</i> B <i>Si</i> P-Polymeren	143
10.8. Blindproben	146
10.9. Zugversuche mit $S_{64}B_{53}^{85}Si^{99}P^{58}$ als Haftvermittler auf Stahl	147
10.9.1. Versuche mit imprägnierten Zugstäben ohne Nachbehandlung	147
10.9.2. Versuche mit imprägnierten nachbehandelten Zugstäben	147
10.9.3. Versuche mit verschiedenen Konzentrationen der Diplösung	149
10.10. Vergleichsversuche mit verschiedenen Blockcopolymeren als Haftvermittler	150
10.10.1. Versuche mit $S_{71}B_{10}^{44}Si^{99}P^{73}$ als Haftvermittler	150
10.10.2. Versuche mit $S_{64}B_{53}^{85}Si^{99}P^{20}$ als Haftvermittler	151
10.10.3. Versuche mit $S_{91} - ran - B_{09}^{85}Si^{99}P^{21}$ als Haftvermittler	151
10.10.4. Versuche mit kommerziellen Blockcopolymeren	152

10.10.5. Versuche mit phosphonsäureesterhaltigen Blockcopolymeren	152
10.10.6. Versuche mit Blockcopolymeren ohne Phosphonsäureestergruppen	153
10.10.7. Versuche zur Klärung der haftvermittelnden Wirkung von $S_{64}B_{53}^{85}$	153
10.11. Versuche mit verschiedenen Matrixpolymeren	155
10.11.1. Versuche mit HIPS	155
10.11.2. Versuche mit SEBS	156
10.12. Versuche mit verschiedenen Metallen	156
10.12.1. Versuche mit Aluminium	156
10.12.2. Versuche mit Titan	156
10.13. Kontaktwinkelmessungen	157
11...Danksagung	159
12...Literatur	161

II. Abkürzungsverzeichnis

9-BBN	9-Borabicyclo[3.3.1]nonan
bzw.	beziehungsweise
GPC	Gelpermeationschromatographie
HIPS	high-impact-Polystyrene
PMMA	Polymethylmethacrylat
mal.	maleiniert
mCPBA	<i>meta</i> -Chlorperbenzoesäure
min	Minuten
PB	Polybutadien
PS	Polystyrol
RT	Raumtemperatur
SB	Poly(styrol- <i>b</i> -butadien)-Copolymer
SEBS	Poly(styrol- <i>b</i> -ethylen- <i>co</i> -butylen- <i>b</i> -styrol)
TEP	Triethylphosphit
THF	Tetrahydrofuran
vgl.	vergleiche
z.B.	zum Beispiel

1. Einleitung

Der Wunsch nach individueller Mobilität in allen Teilen der Erde ist seit Jahren ungebrochen. Eine repräsentative Kennzahl dafür ist die Zahl der Automobile bezogen auf 1000 Einwohner eines Landes.^[1] Für viele Industrieländer haben sich die Werte in den letzten Jahren auf hohem Niveau eingependelt: Im Jahr 2008 lag der Wert für Deutschland bei 550, im Vergleich dazu der in den USA bei 840. Werden allerdings sogenannte Schwellenländer wie China oder Indien betrachtet, sind dort enorme Zuwächse zu verzeichnen. Andererseits liegen die absoluten Zahlen in diesen Ländern noch im niedrigen zweistelligen Bereich. Da zu erwarten ist, dass auch dort Werte wie heute in der westlichen Welt angestrebt werden, ist für die zukünftigen Jahrzehnte global mit einer Explosion der absoluten Fahrzeugzahl zu rechnen.

Konträr zur steigenden Mobilitätsnachfrage schwinden die klassischen Energiequellen wie Erdöl und Erdgas oder sie sind nur noch mit enormen Risiken zugänglich, wie die Ölkatastrophe im Golf vom Mexiko aus dem Jahr 2010 zeigt. Daraus ergibt sich die Frage, wie die steigende Mobilitätsnachfrage sinnvoll und verantwortungsvoll bedient werden kann. Langfristig wird die Nutzung neuer Energieformen im Bereich des Motorenbaus unerlässlich sein, wie es teilweise auch schon im Gange ist. Daneben spielt allerdings das Gewicht der verwendeten Fortbewegungsmittel selbst eine große Rolle. Die Fahrzeuggewichte zum Beispiel im Automobilsektor sind aufgrund verschiedener Faktoren in den vergangenen 40 Jahren stetig gestiegen,^[2] was einer energiesparenden Fortbewegung entgegen spricht. Allerdings ist das Mehrgewicht auch mit entscheidenden Vorteilen wie stetig besseren Sicherheitsvorrichtungen in modernen Automobilen verbunden, was die Zahl der Verkehrstoten seit 1970 andauernd verringert.^[3] Zusätzlich tragen immer komfortablere Ausstattungen zum Anstieg der Fahrzeuggewichte bei. Da der Verzicht auf Sicherheit und Komfort wirtschaftlich keinen Sinn ergibt, ist es nötig, die Bauweise von Fahrzeugen zu optimieren. Fahrzeugleichtbau ist dabei ein wichtiger Ansatz, der allerdings genauso wie Motoroptimierung keine heutige Modeerscheinung ist. So gelang AUDI ein wichtiger Fortschritt bezüglich der Gewichtsreduktion im Automobilbau bereits vor fast 20 Jahren mit der Einführung von Aluminiumkarosserien. Trotz aller Erfolge der Vergangenheit muss die Zielsetzung für die Zukunft bleiben, die Leistungsausbeute bei Fahrzeugen aller Art weiter zu erhöhen, beziehungsweise den Energieverbrauch unabhängig von der Antriebsart durch Gewichtseinsparung zu verringern.

Zwei eng miteinander verknüpfte Schlagworte zur Lösung dieses Problems aus heutiger Sicht sind „Konstruktiver Leichtbau“ und die „Verwendung von Hybridstrukturen“. Als Hybridstrukturen werden Komponenten bezeichnet, die aus zwei oder mehreren Stoffen verschiedener Werkstoffklassen bestehen, die miteinander verbunden ein strukturelles Bauteil ergeben. Hinter konstruktivem Leichtbau wiederum steht das Bestreben von Konstrukteuren, immer leichtere Bauteile herzustellen, die unter anderem zu vielen Hochleistungsprodukten unseres Mobilitätsalltags zusammengefügt werden und eine Gewichtsoptimierung ermöglichen. So werden moderne Automobile, Flugzeuge, aber auch Schiffe heutzutage oft nicht mehr ausschließlich aus klassischen Konstruktionswerkstoffen wie verschiedenen Stahltypen oder Gusseisen hergestellt, sondern diverse Hybridstrukturen kommen zum Einsatz. Die interessanten Hybridstrukturen für den konstruktiven Leichtbau sind vor allem Verbünde aus Kunststoffen und Metallen sowie faserverstärkte Kunststoffe, aber auch intermetallische Güsse. Der Reiz solcher Materialien liegt auf der Hand: Die Eigenschaften

verschiedener Werkstoffe können in einem Bauteil synergistisch kombiniert werden. So sind Bauteile aus Hybridstrukturen oft leichter als vergleichbare aus klassischen Werkstoffen. Trotzdem bleiben strukturelle Eigenschaften wie Belastbarkeit, Steifigkeit oder die Arbeitsaufnahmefähigkeit erhalten oder werden sogar mit deutlicher Verbesserung realisiert. Dabei werden teilweise mechanische Werte erhalten, die mit klassischen Werkstoffen nicht möglich wären. Die Besonderheiten mehrphasiger Systeme stellen aber gleichzeitig auch die größten Herausforderungen bei der Herstellung von Hybridstrukturen dar. Klassische Herstellungsverfahren wie Schweißen, Löten oder Einpressen bringen oft keinen dauerhaften Erfolg oder sind schlicht nicht möglich. Die bekanntesten Methoden zur Erzeugung von Hybridstrukturen sind vielmehr das Laminieren von Fasern in faserverstärkten Kunststoffsystemen, das Um- oder Hinterspritzen bzw. -schäumen von Metallteilen mit Kunststoffen für Kunststoff/Metall-Verbünde (Kunststoff/Metall-Hybride) und verschiedene Klebetechniken. Es ist dabei nötig und eine der größten Herausforderungen, die verschiedenen Stoffe präzise und dauerhaft zu einem strukturellen Bauteil zu kombinieren. Wird damit eine gute Lastübertragung im Bauteil gewährleistet, kann das Bauteil trotz verschiedener Werkstoffe als eine Einheit betrachtet werden. Folglich ist die Verbindung an den Phasengrenzen zwischen den unterschiedlichen Materialien entscheidend. Die Verbindungsstellen an den Phasengrenzen werden einerseits von Spannungen, zum Beispiel durch unterschiedliche Ausdehnungskoeffizienten, beeinflusst, hängen andererseits jedoch entscheidend von den Hafteigenschaften der Materialien ab. In die Phasengrenze eingebracht, kann ein Haftvermittler somit entscheidend dazu beitragen, einen Verbund in hohem Maße zu verbessern.

2. Motivation

2.1. Haftung

Die einfachste Möglichkeit, zwei Werkstücke miteinander zu verbinden, ist, sie aufeinander zu stellen. Danach hängt es bei einer Beanspruchung von der Adhäsion bzw. Haftreibung ab, wie gut diese „Verbindung“ zusammenhält. Besagte Methode wird z.B. eingesetzt, um Trockenmauern ohne den „Haftvermittler“ Zement zu bauen. Der Begriff „Haftung“ ist in der Praxis über die Bindungsstärke zweier Werkstoffe zueinander definiert.^[4] Im Vergleich zu dem Beispiel der Trockenmauer ist unter Betrachtung heutiger Anforderungen an Verbünde verschiedenster Werkstoffe mit komplexer Geometrie der Einsatz von Klebstoffen sicher unerlässlich. Vor allem für Polymer/Metall-Verbünde sind Klebstoffe und Haftvermittler von großer Bedeutung, da die Haftung zwischen Polymeren und Metallen gering ist. Bei der Festigkeit eines Verbunds sind Adhäsions- und Kohäsionskräfte entscheidend.

Die Adhäsion beschreibt den physikalischen Zustand einer Grenzfläche, die sich ausbildet, wenn zwei kondensierte Phasen - zum Beispiel ein Polymer und ein Metall - in Kontakt treten.^[5] Dieser Zustand bewirkt einen mechanischen Zusammenhalt der beteiligten Phasen, der durch molekulare Wechselwirkungen in der Grenzfläche hervorgerufen wird. Dabei spielen Wasserstoffbrückenbindungen, Dipol-Dipol-Wechselwirkungen und chemische Bindungen eine Rolle.^[6] In Bezug auf Klebstoffe bezeichnet der Begriff „Adhäsion“ die Haftung der Klebschicht auf den Fügeiteiloberflächen.

Wie es genau zur Adhäsionskraft kommt, ist nicht vollständig geklärt. Allerdings gibt es verschiedenen Theorien, um dies zu plausibilisieren. Dabei wird allgemein zwischen mechanischer und spezifischer Adhäsion unterschieden.^[5]

Die Theorie der mechanischen Adhäsion erklärt den Zusammenhalt zweier Phasen mit mechanisch-physikalischen Kräften. Damit ist zum Beispiel die Verklammerung eines Klebstoffs in den mikroskopischen Poren und Rauigkeiten an der Oberfläche eines Feststoffs gemeint. Somit kann durch die Vergrößerung der Oberfläche die Haftung verbessert werden. Adhäsionskräfte zwischen molekular glatten Oberflächen sind mit dieser Theorie nicht erklärbar. Im Gegensatz dazu beziehen sich die Theorien der spezifischen Adhäsion auf Kräfte, die auf chemischer und physikalischer Grundlage beruhen. Mit ihnen können auch Adhäsionskräfte zwischen glatten Oberflächen erklärt werden. Die bekanntesten Theorien sind die Polarisierungstheorie^[7], die Elektrostatiktheorie^[8], die Diffusionstheorie^[9] und die thermodynamische Theorie.^[10]

Bei der Polarisierungstheorie wird davon ausgegangen, dass adhäsive Bindungen zwischen Oberflächen ähnlich artiger Polarität gebildet werden. Dafür müssen beide Oberflächen polare Gruppen aufweisen von denen Dipolkräfte ausgehen. Werden chemische Bindung zwischen den polaren Gruppen ausgebildet, ergeben sich dadurch zusätzlich starke Wechselwirkungen.^[11] Speziell für Polymer/Metallverbünde ergibt sich daraus eine erschwerte Haftung, da Metalle in der Regel eine polare oxidische und Polymere meist eine unpolare Oberfläche haben.

Die elektrostatische Theorie^[8] beruht auf der Vorstellung, dass zwischen zwei Körpern eine Potentialdifferenz besteht. Beim Kontakt der Körper wird eine Ladungsträgerdiffusion postuliert. Dadurch kommt es zur Ausbildung einer elektrischen Doppelschicht in der Phasengrenze, die zur Haftung führt.

Das Modell der Diffusionstheorie^[9] geht davon aus, dass eine Grenzflächenschicht durch Diffusion von Molekülen oder Molekülsegmenten der in Kontakt stehenden Körper aufgebaut wird. Dies geht auf die Brownsche Molekularbewegung zurück und gilt für polare und apolare Stoffe. Diese Theorie ist allerdings für einen Polymer/Metallverbund nicht relevant.

In der thermodynamischen Theorie^[10] wird der Benetzungsvorgang zwischen zwei Phasen betrachtet. Entscheidend sind dabei die Ober bzw. Grenzflächenenergien der in Kontakt stehenden Phasen. Experimentell kann die Oberflächenenergie durch Kontaktwinkelmessungen bestimmt werden.^[12] Eine exakte Messung des Kontaktwinkels ist durch Inhomogenitäten auf jeder Oberfläche allerdings erschwert. Für eine gute Haftung ist eine gute Benetzung nötig, damit kontaktierte Phasen gut wechselwirken können. Für eine gute Benetzung ergibt sich, dass eine Substanz von einer Oberfläche adsorbiert wird, wenn ihre Oberflächenenergie kleiner oder gleich der Oberflächenenergie des Festkörpers ist.^[13]

Kohäsionskräfte spielen bei der Festigkeit eines Verbunds ebenfalls eine Rolle. Ein Verbund ist maximal so stabil wie die „innere“ Stabilität der Verbundstoffe. In der Physik und Chemie bezeichnet der Begriff „Kohäsion“ die Bindungskräfte zwischen Atomen oder Molekülen im Inneren eines Stoffes, die durch chemische Bindungen, van-der-Waals-Kräfte oder die Verschlaufung von Makromolekülen zustande kommen.^{[14],[15]}

Für Polymer/Metallverbünde ergibt sich aus den diskutierten Theorien eine erschwerte Haftung zwischen Metallen und Polymeren. Da moderne Klebstoffe meist auf Polymeren basieren, kann ein Klebstoff/Metallverbund als Polymer/Metallverbund angesehen werden. Um die Adhäsion und damit die Haftung von Polymeren auf Metallen zu verbessern, gibt es verschiedene Möglichkeiten. Einerseits kann die Metalloberfläche vergrößert werden, um durch eine Erhöhung der mechanischen Verklammerungspunkte die Adhäsion zu steigern.^[16] Andererseits kann die Metalloberfläche modifiziert werden, um eine Verbesserung der Adhäsion zu einem Klebstoff herbeizuführen. Daher werden teilweise phosphatierte^[17] oder anodisierte^[18] Metalloberflächen verwendet, und es kommen verschiedene Haftvermittler zum Einsatz.

2.2. Haftvermittler

Mit den obigen Erläuterungen können Haftvermittler allgemein als Stoffe aufgefasst werden, die die Adhäsion zwischen Füge­teil und Klebstoff oder zwischen zwei Füge­teilen verbessern. Oft sind Haftvermittler Moleküle, die an α - und ω -Position jeweils eine Funktionalität aufweisen, die spezifisch mit verschiedenen Substraten wechselwirken bzw. daran anbinden kann.^{[19],[20]} In Abbildung 4 ist die allgemeine Wirkweise eines Haftvermittlers gezeigt.

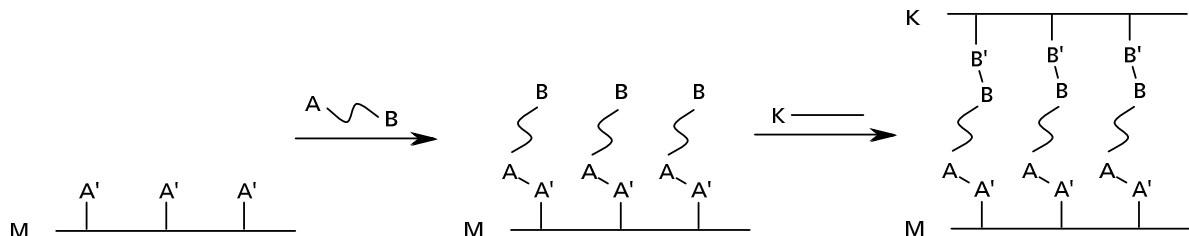


Abb. 1: Schematische Darstellung der prinzipiellen Wirkweise eines Haftvermittlers. M ist eine Oberfläche mit funktionellen Gruppen A' . A ist eine Ankergruppe eines Haftvermittlers, die mit A' reagieren kann. B stellt eine zweite Funktionalität eines Haftvermittlers dar, die mit den funktionellen Gruppen B' einer auf der Oberfläche aufgetragenen Komponente K wechselwirkt.

Eine Oberfläche M , z.B. eines Metalls, besitzt funktionelle Gruppen A' . Diese sind in der Lage, mit der funktionellen Gruppe A , auch Ankergruppe genannt, eines Haftvermittlers in Wechselwirkung zu treten oder gar chemisch zu reagieren. Somit werden die Haftvermittlermoleküle auf der Oberfläche M angebunden (oder darauf verankert). Die funktionellen Gruppen B an der ω -Position des Haftvermittlermoleküls können mit funktionellen Gruppen B' einer Komponente K reagieren. Dadurch wird im Ergebnis die Adhäsion von K auf M verbessert. Bei K handelt es sich zum Beispiel um einen Klebstoff oder einen Lack.

In den Haftvermittlermolekülen werden die funktionellen Gruppen A und B in der Regel durch Spacer über kovalente Bindungen miteinander verbunden.^{[19],[21]} Die funktionellen Gruppen müssen nicht zwingend eine chemische Verbindung eingehen. Zum Beispiel im Bereich der Phasenvermittlung in Polymerblends werden auch mit physikalischen Wechselwirkungen, wie der Verschlaufung von Polymerketten, gute Erfolge erzielt.^{[22],[23]} In der Praxis ist es notwendig, Haft- und Phasenvermittler abhängig von den jeweiligen Gruppen A' und B' individuell zu gestalten.

Im Folgenden werden verschiedene Haftvermittlersysteme diskutiert. Prinzipiell kann zwischen niedermolekularen und polymeren Haftvermittlern unterschieden werden. Bei niedermolekularen Haftvermittlern handelt es sich oft um polymerisierbare Moleküle mit Ankergruppen, die erst auf einer Oberfläche verankert und anschließend polymerisiert oder einpolymerisiert werden. Polymerbasierte Haftvermittler dagegen zeichnen sich dadurch aus, dass die funktionellen Gruppen des Haftvermittlers, die zur Anbindung wichtig sind, schon vor dem Auftragen in Makromolekülen eingebunden vorliegen. Haftvermittler aus polymerisierbaren Monomeren sind zum Beispiel mit reaktiven Polymersystemen, wie Epoxydharzsystemen, verträglich.^[24] Haftvermittler aus fertigen Makromolekülen, können unter anderem in Verbindung mit fertigen Matrixpolymeren eingesetzt werden.^[25]

Im niedermolekularen Bereich sind vor allem silanbasierte Haftvermittler bekannt.^[26] Dabei handelt es sich um Moleküle, die an der α -Position eine $-Si-X_3$ -Gruppe tragen. X steht für

hydrolysierbare Gruppen, oft Alkoxygruppen oder Halogene. Mit dieser Funktionalität können die Moleküle an Glassubstrate^[27] oder aktivierte Siliziumwafer^[28] anbinden. In der ω -Position sind viele funktionelle Gruppen möglich.

Je nach anzubindendem Substrat sind Epoxy-, Vinyl-, Methacryl-, Thiol-, oder Aminogruppen im Einsatz. Anwendung finden silanbasierte Haftvermittler zum Beispiel bei der Herstellung von glasfaserverstärkten Kunststoffen. Carboxylgruppen sind dafür bekannt, dass sie mit Oxiden oder Hydroxiden von Metallen Bindungen eingehen können.^[26] Haftvermittler mit Carboxylgruppen als Ankergruppen werden zum Beispiel in der Automobilindustrie zur Verbesserung der Haftung des Reifengummis auf der Felge benutzt.^[29] Ähnlich zu Carboxylgruppen ist von Aminen und Stickstoffheteroaromaten bekannt, dass sie an Metalloberflächen verankert werden können.^[30] Haftvermittler auf Stickstoffbasis werden zum Beispiel verwendet, um die Haftung von Lacken auf polyolefinbasierten Bauteilen im Automobilbau zu verbessern.^[31] Auch können leitende Polyimide in der Mikroelektronik mit Hilfe von 4-Vinylpyridingruppen an Kupfer- oder Silbersubstrate angebunden werden.^{[32],[33]} Weiterhin gibt es verschiedene spezielle Haftvermittlersysteme. Zum Beispiel werden Thioesterderivate als Haftvermittler für steuerbare Hydrogelschichten auf Goldoberflächen eingesetzt.^[34]

Viele polymerbasierte Haftvermittler, die industriell für spezielle Anwendungen benutzt werden, stellen wohlgehütete Firmengeheimnisse dar. Ein Großteil der Publikationen erscheint allenfalls als Patente. Wissenschaftliche Daten sind oft schwer zugänglich. So werden z.B. Copolymere auf Basis von Polyamiden von der Firma EVONIK INDUSTRIES unter dem Namen VESTAMELT[®] X1333-P1 als Haftvermittler für Hybridkomponenten aus Metall und Kunststoff im Automobilbereich verkauft, ohne dass Näheres zur Wirkungsweise genannt wird. Polyvinylphosphonsäuren und -phosphonate finden sich bei der Firma BASF im Produktangebot als Haftvermittler für Lackierungen auf Metallen, Pigmente in Lacken, Füllstoffe in Polymeren und Glasfaserverbundwerkstoffe. Dabei kommen Homo- und Copolymere mit Acrylaten und Styrol zum Einsatz, die radikalisch in Kettenlängen von 10000 - 50000 g/mol hergestellt werden.^[35] Die Affinität von phosphonsäurehaltigen Polymeren zu Metallen bzw. Metallhydroxiden ist durch Versuche mit Zahnzement an metallischen Kronenmaterialien bekannt.^[36] Neben der guten Dispergierbarkeit von Füllstoffen wird ebenfalls eine Haftvermittlung zwischen Zahnfüllung und Zahnschmelze beobachtet.^[37] Unter den oben genannten Anwendungen für phosphonsäurehaltige Polymere wurde vor allem die Haftvermittlung zwischen Lack und Metall untersucht. Darüber hinaus wurde neben der Haftvermittlung auch verminderte Korrosion der Metalloberfläche festgestellt.^{[38],[39]}

Phosphonate sind neben verschiedenen anderen Molekülen wie Thiole,^[40] Disulfide und Thioether^[41] als funktionelle Gruppen in Haftvermittlern sehr interessant, da sie auf Metallen selbstorganisierende Monoschichten bilden.^{[42],[43]} Moleküle müssen prinzipiell zwei Struktureigenschaften aufweisen, um selbstorganisierende Monoschichten auf Metallen zu bilden. Einerseits müssen sie eine funktionelle Ankergruppe beinhalten, die sich mit dem Metall verbinden kann. Andererseits ist eine unpolare Kopfgruppe nötig, die eine Selbstorganisation herbeiführt. Als Kopfgruppe finden großteils Alkylketten Einsatz, die teilweise funktionelle Gruppen tragen, um die einzelnen Moleküle durch Polymerisation/Vernetzung nach der Anbindung an das Metall zu verbinden. Im Fall von Phosphonaten als Ankergruppe wird von einer Physisorption berichtet, die bei erhöhten Temperaturen unter Ausbildung von P-O-M-Bindungen in eine Chemisorption übergeht.^{[44],[45]} Als Metallsubstrate sind eine Vielzahl von Elementen beschrieben. Für eine Anbindung von

Phosphonaten sind Aluminium, Silizium, Titan und Eisen bekannt. Der Mechanismus der Anbindung ist nicht vollständig bekannt. Es wird von einer Art Umesterung ausgegangen, die von einer M-OH-Gruppe ausgeht, die auf der Metalloberfläche lokalisiert ist. Damit sind die Substrate keine reinen Metalloberflächen, sondern Metall/Metallhydroxid-Oberflächen.^{[46],[47]} Anwendung finden selbstorganisierende Monoschichten auf Metallen im Korrosionsschutz und als Haftvermittler für Lacke.^[48]

Im Bereich der polymeren Haftvermittler auf Metallen werden in der Regel statistische Copolymere eingesetzt. Dabei liegen die funktionellen Haftgruppen statistisch verteilt entlang der kompletten Polymerkette. Die gesamte Polymerkette wechselwirkt mit der Oberfläche, auf der sie aufgetragen wird. Dabei wird die Polarität der Oberfläche, zum Beispiel die eines Metalls, verändert, und es entsteht eine modifizierte Oberfläche. Dadurch wird die Adhäsion zu einem Klebstoff begünstigt. Es kommt allerdings zu keiner direkten Verbindung bzw. Verschlaufung der Haftvermittlermoleküle mit den Klebstoffmolekülen. Dies liegt darin begründet, dass verschiedene Polymere in der Regel nicht miteinander mischbar sind. Bei einem hohen Anteil an Comonomeren sind Haftvermittler und Klebstoff als verschiedene Polymere anzusehen. Ein niedriger Comonomeranteil verbessert die Verträglichkeit von Haftvermittler und Klebstoff. Der Haftvermittler enthält dann allerdings auch weniger funktionelle Gruppen, und weniger Wechselwirkung mit der Oberfläche ist die Folge.

Blockcopolymere, bei denen verschiedene Funktionalitäten auf verschiedene Blöcke verteilt sind, bieten im Gegensatz dazu, aufgrund ihrer definierten Mikrostrukturen, potentiell bessere Möglichkeiten als Haftvermittler. Vor allem durch die Mikrophasenseparation können verschiedene zur Haftvermittlung nutzbare Funktionalitäten gut separiert vorliegen. Damit sind sie theoretisch „ihrem“ Substrat mit größtmöglicher Oberfläche zugänglich. Ein Molekül kann so mit zwei Phasen effizienter wechselwirken. Sowohl Di-, als auch Tri- oder Multiblockcopolymere phasenseparieren unter bekannten Vorraussetzungen. In Kapitel 4.1. ist die Phasenseparation von Polymeren näher erläutert.

Im Bereich der Blockcopolymer-basierten Haftvermittler werden oft Polystyrol-b-(ethylen-co-butyl)-b-styrol Triblockcopolymere (SEBS) verwendet. Dabei ist meist der olefinische Mittelblock mit Maleinsäureanhydridgruppen gefropft, um die Anbindung an polaren Oberflächen zu fördern. Man spricht von maleiniertem SEBS.^[49] Ein erheblicher Nachteil bei kommerziell erhältlichem maleiniertem SEBS ist, dass nur eine geringe Menge Haftgruppen von 3 Gew.-% enthalten sind. Aber auch Blockcopolymere mit anderen Funktionalitäten sind bekannt. So berichtete DESTARAC im Jahr 2008 in einem Patent von phosphonsäurehaltigen Blockcopolymeren die zur Haftvermittlung und zum Korrosionsschutz in Metall/Lack-Systemen eingesetzt werden können.^[50]

3. Aufgabenstellung

Im Rahmen dieser Dissertation sollten neuartige polymerbasierte Haftvermittler für Polymer/Metall-Verbünde entwickelt und untersucht werden. Dabei sollten AB-Blockcopolymere zum Einsatz kommen. Das Ziel dabei war, dass Block A mit dem dreidimensionalen Matrixpolymer kompatibel ist. Block B sollte durch einen hohen Anteil an funktionellen Gruppen mit dem Metall eines Polymer/Metallverbunds wechselwirken. Durch die Mikrostrukturen von Blockcopolymeren sollten sich die jeweiligen Blöcke in der Phasengrenzschicht eines Verbunds zu „ihrem“ Substrat ausrichten. Eine Verankerung des Blocks B auf der Metalloberfläche und eine Verschlaufung des Blocks A mit dem Matrixpolymer sollte so eine direkte Haftvermittlung zwischen einem metallischen und einem polymeren Werkstück in der Phasengrenze ermöglichen, ohne dass eine klassische Klebstoffschicht nötig ist.

Als Basisverbindungen sollten AB-Blockcopolymere Verwendung finden, die leicht über zum Beispiel die anionische Polymerisation zugänglich sind. Deren Block B sollte durch polymeranaloge Umsetzungen mit haftvermittelnden Gruppen für die Metalloberfläche funktionalisierbar sein. Die funktionellen Haftgruppen sollten kovalent an der Metalloberfläche angebunden werden können. Block A sollte gegenüber den Funktionalisierungsschritten an Block B inert sein (vgl., Abbildung 2).

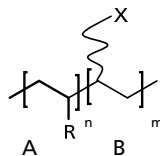


Abb. 2: AB-Blockcopolymer mit Block A, der mit einem Matrixpolymer kompatibel ist, und Block B, der mit einer Metalloberfläche wechselwirken kann. R abhängig vom Matrixpolymer und X Haftgruppe für Metalloberflächen.

Bei Metall sowie Matrixpolymer sollte auf die spätere Anwendung und Verfügbarkeit geachtet werden. Der primäre Fokus bei den Metallen sollte auf Stahl liegen. Stahl wird auch in Zukunft einen sehr wichtigen Konstruktionswerkstoff darstellen und ist in nahezu jeder Geometrie kommerziell verfügbar. Neben Stahl sind aber vor allem Leichtmetalle wie Aluminium und Titan interessant. Besonders in Verbindung mit Kunststoffen sorgen sie in vielen Konstruktionen für eine erhebliche Gewichtsreduktion. Deshalb sollten ebenfalls Tests mit Leichtmetallen in diese Arbeit aufgenommen werden. Als Matrixpolymere sollten sowohl thermoplastische als auch elastomere Werkstoffe betrachtet werden.

Nach erfolgreicher Synthese sollte die Wirkung der Haftvermittler in Polymer/Metall-Verbünden untersucht werden. Es sollten Verbünde aufgebaut und daran Prüfungen durchgeführt werden, bei denen die Fugestelle mechanisch belastet wird. Neben Untersuchungen zur Festigkeit der Verbünde durch den Einsatz der synthetisierten Haftvermittler ohne zusätzlichen Klebstoff, sollte die Grenzfläche zwischen Metall und Matrixpolymer nach der zerstörenden Prüfung charakterisiert werden. Zusätzlich sollten Aussagen über das Versagensverhalten der Verbünde gemacht werden.

4. Hintergründe zu Blockcopolymeren

Oben wurde dargelegt, warum Blockcopolymeren mit verschiedenen funktionellen Blöcken großes Potential als Haft- oder Verträglichkeitsvermittler haben. Deshalb wird in diesem Kapitel näher auf die Mikrostruktur, die Synthese und Funktionalisierung von Blockcopolymeren eingegangen.

4.1. Phasenseparation von Blockcopolymeren

Verschiedene Polymere sind in der Regel nicht miteinander verträglich. Werden sie mechanisch oder unter Vermittlung eines Lösungsmittels gemischt, reagiert das System nachfolgend mit makroskopischer Entmischung und die Polymere liegen schlussendlich wieder phasensepariert vor. Das hat oft unzureichende mechanische Eigenschaften des Blends zur Folge, da an den Phasengrenzen eine geringe Phasenhaftung herrscht und diese als Sollbruchstellen wirken. Meist ist die Intention bei der Herstellung eines Polymerblends eine Kombination der günstigen Eigenschaften der jeweiligen Homopolymere. Im oben erläuterten Fall der copolymeren Haftvermittler sind Haftvermittler und Klebstoff als nicht mischbar anzusehen, wenn sie verschiedene Comonomere enthalten. Somit führt die Mischung eines Copolymers (Haftvermittler) mit einem anderen (Klebstoff) ebenso zur Phasenseparation wie die Mischung zweier Homopolymere.

Wird das Mischungsverhalten zweier Polymere näher betrachtet, so zeigt sich, dass dieses von der Mischungsenthalpie und der Mischungsentropie abhängt. Die Mischungsenthalpie ergibt sich aus der Wechselwirkung der miteinander in Kontakt tretenden Molekülteile. Die Entropie ist ein Maß für die Unordnung und drückt hier das Bestreben der Komponenten aus, möglichst viele Anordnungen annehmen zu können. Beide Triebkräfte wurden für Polymere von FLORY und HUGGINS beschrieben.^{[51],[52],[53]} Danach ist die Entmischung, ausgehend von der Mischungsentropie, abhängig von den Polymerisationsgraden N der jeweiligen Homopolymere eines Blends. Dabei gilt, je größer die Polymerisationsgrade der Komponenten sind, umso eher entmischen sie. Der FLORY-HUGGINS-Parameter χ_{AB} beschreibt die enthalpischen Wechselwirkungen zwischen den Polymersegmenten eines Blends, in diesem Fall aus Komponente A und B. Je größer der Wert des Parameters ist, umso ungünstiger ist der Kontakt zwischen den Segmenten der Polymere A und B und damit umso stärker entmischen sie. Ein allgemeines Maß für die Unverträglichkeit von Polymeren ist das Produkt $N \cdot \chi$.^[54]

In Blockcopolymeren sind formal zwei oder mehrere Homopolymere kovalent miteinander verbunden. Sind diese jeweils miteinander unverträglich, ist dadurch eine makroskopische Entmischung nicht möglich. Die einzelnen Blöcke entmischen trotzdem und bilden dabei Mikrophasen auf der Längenskala der Moleküldimension.^{[55],[56]} Die Verknüpfungspunkte der Blöcke liegen danach in der Phasengrenzfläche. Die Systeme sind weiterhin bestrebt, enthalpisch ungünstige Grenzflächen zu minimieren. Im entropischen Sinn spielen die scharfen minimierten Phasengrenzen für die Konformation der Ketten in Blockcopolymeren eine große Rolle: Mit einer Verringerung der Grenzfläche pro Kette geht eine Streckung dieser einher. Das bedeutet, die Konformation weicht in dem Fall deutlich von einem idealen Gaußschen Knäuel mit maximaler Entropie ab. Damit wirkt die Kettenstreckung der Grenzflächenminimierung entgegen. Aus dem Gleichgewicht beider Größen resultieren die hochgeordneten Mikrophasenstrukturen von Blockcopolymeren. Die Geometrie dieser

Strukturen wird vom Volumenverhältnis Φ der Komponenten bestimmt. Für Zweiblockcopolymeren sind vier verschiedene Morphologien bekannt: Kubisch innenzentrierte Kugelpackung (bcc), hexagonal angeordnete Zylinder, Gyroidstruktur^[57], und Lamellen aus beiden Phasen (Abbildung 3).

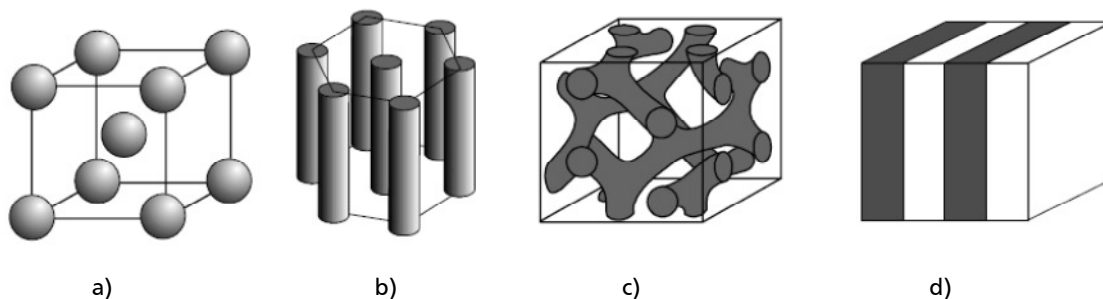


Abb. 3: Morphologien in Zweiblockcopolymeren des Typs AB. a) $\Phi_A < 0,17$ Kugeln der Minoritätskomponente A liegen auf einem bcc-Gitter in einer Matrix aus B; b) $0,17 < \Phi_A < 0,28$ hexagonal angeordnete Zylinder von A in Matrix B; c) $0,28 < \Phi_A < 0,34$ Gyroidstruktur; d) $0,34 < \Phi_A < 0,66$ Lamellen von A und B.

4.2. Synthese von Blockcopolymeren

Prinzipiell gibt es verschiedene Möglichkeiten, Blockcopolymeren aufzubauen. Eine bezieht sich auf den sequentiellen Aufbau aus den unterschiedlichen Monomeren. Dafür wird gewöhnlich eine lebende Polymerisation oder zumindest eine kontrollierte, „quasi-lebende“ Kettenwachstumsreaktion verwendet. Der Begriff „lebend“ soll die Tatsache verdeutlichen, dass die Polymerkette über einen längeren Zeitraum nach Verbrauch des Monomers reaktiv bleibt. Meistens ist bei lebenden Kettenwachstumsreaktionen die Initiierungsgeschwindigkeit viel schneller als die Geschwindigkeit der Propagation. Für alle lebenden oder kontrollierten Polymerisationen gilt, dass die zu verwendenden Monomere, Lösungsmittel und Initiatoren frei von Verunreinigungen sein müssen, die Abbruch- und Übertragungsreaktionen hervorrufen können. Im Idealfall wird eine lebende Polymerisation erst durch gezielte Zugabe eines Abbruchreagenzes beendet.

Heute stehen verschiedene Varianten zum Aufbau von Blockcopolymeren zur Verfügung.^[58] Die älteste ist die anionische Polymerisation. Sie ist seit Anfang des 20. Jahrhunderts bekannt, wurde allerdings erst 1956 von SZWARC als lebende Polymerisation definiert^{[59],[60]} und stellt auch heute noch die gängigste Methode dar. Die verwandte kationische Polymerisation wurde erst 20 Jahre später entdeckt,^{[61],[62]} ist mittlerweile aber von gleichbedeutendem Interesse. Im Vergleich zur anionischen Variante akzeptiert die kationische andere funktionelle Gruppen und stellt somit für weitere Monomere eine Möglichkeit dar, in Blockcopolymeren eingebaut zu werden. Nachteilig sind komplexe Initiatorsysteme, die oft individuell angepasst werden müssen, sowie Abbruch- und Übertragungsreaktionen, die hier häufiger als bei der anionischen Polymerisation zu beobachten sind. Außer den ionischen Varianten gibt es mehrere kontrolliert radikalische Polymerisationen, die geeignet sind, um Blockcopolymeren aufzubauen. Kontrolliert bedeutet hierbei, dass radikalische Abbruchreaktionen nahezu vollständig unterdrückt werden. Bekannte Methoden auf diesem Gebiet sind die Atom-Transfer-Radikalische-Polymerisation (ATRP)^{[63],[64]} und der Reversible-Additions-Fragmentierungs-Kettenübertragungs-Prozess (RAFT).^{[65],[66]} Seit einigen Jahren sind auch

Blockcopolymere aus α -Olefinen, die mittels Übergangsmetall-katalysierten Polymerisationsmethoden zugänglich sind, bekannt.^[67] Dabei lässt sich, wie für diese Methode üblich, die Taktizität der einzelnen Blöcke steuern.^[68]

Eine andere Möglichkeit der Darstellung von Blockcopolymeren neben dem sequentiellen Aufbau^{[69],[70]} ergibt sich aus der Kopplung von Homopolymeren über definierte Endgruppen.^[58] Zur Darstellung definierter endfunktionalisierter Homopolymere wird ebenfalls meist eine der oben beschriebenen Polymerisationsarten angewendet.

Wird der sequentielle Aufbau eines AB-Blockcopolymers allgemein betrachtet, folgt die Reaktion folgendem Ablauf: Nach der Polymerisation des anfänglich zur Verfügung gestellten Monomers A wird die Reaktion nicht abgebrochen. Durch den lebenden Charakter der Polymerisation können nach vollständigem Umsatz des Monomers A die Reaktionsbedingungen geändert und ein anderes Monomer B zugegeben werden. Das aktive Kettenende des Blocks A startet daraufhin die Reaktion des Blocks B. Nach gezielter Beendigung dieser Reaktion wird ein sequentiell aufgebautes AB-Blockcopolymer erhalten. Dieser Sachverhalt ist nicht immer so trivial, gilt aber für viele Monomerkombinationen, wie zum Beispiel Styrol (S) und 1,3-Butadien (B). Solche Blockcopolymere aus Styrol und 1,3-Butadien werden auch großtechnisch mit der anionischen Polymerisation hergestellt. Dieses Verfahren wird im folgenden Kapitel näher erläutert.

4.2.1. Anionische Polymerisation

Bei der anionischen Polymerisation handelt es sich um eine Kettenwachstumsreaktion, die durch Basen initiiert wird. Meist kommen dafür Lithiumalkylverbindungen wie z.B. Butyllithium zum Einsatz. Ebenso ist die Initiierung durch Addition von Alkaliamiden oder -alkoxiden sowie Grignard-Verbindungen an eine Doppelbindung möglich. Geeignete Monomere stellen Vinylverbindungen mit elektronenziehenden Gruppen dar. Diese sind in der Lage, das Carbanion - die reaktive Spezies - zu stabilisieren. Die Reaktivität hängt damit vom -I/-M-Effekt des Substituenten an der Vinylgruppe ab. Je besser das durch Initiierung entstehende Anion stabilisiert wird, desto geringer ist die Reaktivität des Monomers. Abbildung 4 zeigt eine Reihe bekannter Monomere, die für die anionische Polymerisation geeignet sind, von links nach rechts mit steigender Reaktivität.

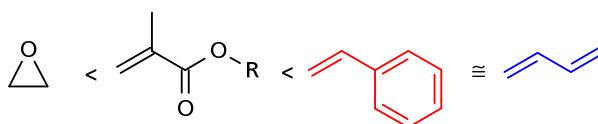


Abb. 4: Monomere für die anionische Polymerisation; mit steigender Reaktivität in der anionischen Polymerisation von links nach rechts.

Weiterhin ist es möglich, mit der anionischen Polymerisation cyclische Amide, Ester und Ether ringöffnend zu polymerisieren. Prominente Produkte sind dabei Polyamid-6 (PA6) aus ϵ -Caprolactam oder Polyethylenglycol (PEG) aus Ethylenoxid.

Prinzipiell wird der Verlauf einer Kettenwachstumsreaktion in drei Phasen eingeteilt: Die Initiierung, das Kettenwachstum und der Kettenabbruch. Die anionische Polymerisation von

vinylischen Monomeren kann zum Beispiel durch die Addition einer Base an die C=C-Bindung initiiert werden. Hierbei wird in einem ersten Schritt eine Base an ein Monomermolekül addiert (Abbildung 5).

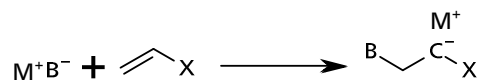


Abb. 5: Basenaddition an ein allgemeines Monomermolekül.

Die Elektronegativität der Gruppe X gibt die Basizität vor, die benötigt wird, um eine Polymerisation zu initiieren. Je schwächer die elektronenziehende Wirkung von X ist, desto stärkere Basen werden zur Initiation gebraucht.

Das Kettenwachstum erfolgt am Kettenende durch die Insertion eines Monomermoleküls in die „Bindung“ zwischen Anion am lebenden Kettenende und Gegenion (Abbildung 6). Der Charakter dieser „Bindung“ gibt die Reaktionsgeschwindigkeit der anionischen Polymerisation vor. Je stärker dissoziiert das Ionenpaar des lebenden Endes vorliegt, desto reaktiver ist das Anion. Assoziate verlangsamen die Reaktion.

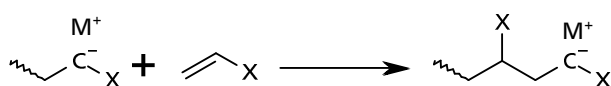


Abb. 6: Kettenwachstumsschritt einer anionischen Polymerisation eines Vinylmonomers.

Solange Sauerstoff, Wasser, Kohlendioxid und protische Verunreinigungen sorgsam von der Reaktionslösung ferngehalten werden, finden im Regelfall bei der anionischen Polymerisation keine Übertragungs- oder Abbruchreaktionen statt. Deshalb wird hier auch von einer lebenden anionischen Polymerisation gesprochen. Eine gewollte Abbruchreaktion wird meist mit einem Alkohol herbeigeführt (Abbildung 7). Dabei werden definierte Kettenenden erhalten.

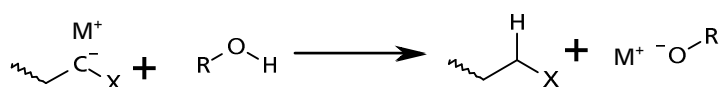


Abb. 7: kontrollierter Kettenabbruch mit einem Alkohol.

Bei der ideal lebenden anionischen Polymerisation gilt üblicherweise: Die Geschwindigkeitskonstante des Initiierungsschritts ist viel größer als die des Wachstums. Das bedeutet, dass alle Initiatormoleküle zu Beginn die Polymerisation gleichzeitig starten. Alle Ketten wachsen unter gleichen Bedingungen mit der gleichen Geschwindigkeit und es finden keine Abbrüche statt. Daraus folgt, dass der Polymerisationsgrad direkt aus dem Verhältnis der eingesetzten Initiator- und Monomermenge berechnet werden kann. Die lebende anionische Polymerisation folgt einem Geschwindigkeitsgesetz zweiter Ordnung. Mit der Initiatormenge steigt die Polymerisationsgeschwindigkeit und der Polymerisationsgrad wird verringert. Durch den linearen Zusammenhang dieser Größen ist der Verlauf einer anionischen Polymerisation gut vorhersagbar.

Die Molekulargewichtsverteilung der Produkte aus einer lebenden anionischen Polymerisation ist aufgrund der Tatsache, dass die Ketten gleichzeitig gestartet werden, gleichschnell wachsen und es keine unplanmäßigen Abbrüche gibt, sehr eng. Polydispersitätsindizes nahe eins sind die Regel.

4.3. Blockcopolymere zur Funktionalisierung

Sollen Blockcopolymere mit haftvermittelnden Gruppen funktionalisiert werden, bieten sich einfach zugängliche Blockcopolymere, wie zum Beispiel Poly(styrol-b-butadien) an. Die anionische Polymerisation von Styrol ist wohlbekannt und unter den verschiedensten Bedingungen möglich.^{[71],[72]} Der Butadienblock verfügt über Doppelbindungen, an die funktionelle Gruppen addiert werden können. Im Polybutadien liegen immer zwei Arten Doppelbindungen nebeneinander vor, 1,2-disubstituierte und vinylische. Das Verhältnis von 1,2-disubstituierten zu vinylischen Doppelbindungen hängt davon ab wie das Monomer, 1,3-Butadien, im Polymer verknüpft vorliegt. In Abbildung 8 sind die beiden Verknüpfungsmöglichkeiten gezeigt.

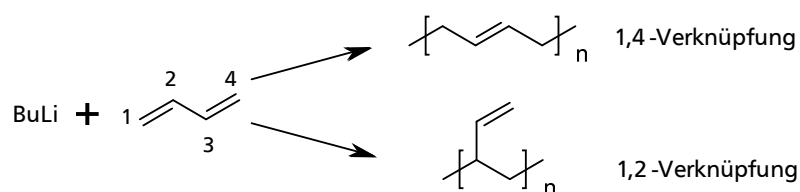


Abb. 8: Verknüpfungsmöglichkeiten von 1,3-Butadien nach der Polyreaktion durch Initiierung mit einem Lithiumorganyl in Polybutadien.

Kommerziell werden Polybutadiene oder Polybutadienblöcke in Blockcopolymeren, wie SBS, mit der anionischen Polymerisation hergestellt. Dabei werden fast ausschließlich lineare 1,4-verknüpfte Anteile erzeugt. Der Grund ist der Unterschied der Glastemperaturen von 1,2- und 1,4-Polybutadien. 1,4-Polybutadien hat eine niedrigere Glastemperatur als 1,2-Polybutadien, und eine niedrige Glastemperatur wird in der Regel beim Einsatz von Polybutadien und seinen Copolymeren angestrebt, um auch bei tiefen Temperaturen den elastomeren Charakter dieser Verbindungen zu erhalten.

In einer chemischen Reaktion lässt sich allerdings in der Regel eine endständige Doppelbindung leichter ansprechen als eine 1,2-disubstituierte, vor allem, wenn es sich um eine polymeranaloge Umsetzung handelt. Die Polymerisation von 1,3-Butadien mit variablem Anteil an vinylischen Doppelbindungen ist für den Labormaßstab bekannt^[73] und wäre auch in großen Mengen realisierbar. Dabei entscheidend ist das Lösungsmittel, in dem die Reaktion durchgeführt wird. Das Lösungsmittel hat Einfluss darauf, wie die Monomermoleküle im Polymer eingebaut werden. In unpolaren Lösungsmitteln, zum Beispiel reinem Cyclohexan, werden die 1,3-Butadienmoleküle größtenteils in 1,4-Verknüpfung in die Polymerkette eingebaut. In der Polyreaktion entstehen vorwiegend 1,2-disubstituierte Doppelbindungen. Wird dem Lösungsmittel ein geringer Anteil eines polaren Additivs (z.B. Ether, Amine, etc.) beigemischt, entstehen im Polymer vorwiegend vinylische Doppelbindungen. Die Menge an polarem Additiv im Lösungsmittel und das erhaltene Einbauverhältnis im Polybutadien wurde von BANDERMANN untersucht.^[73] So wird zum Beispiel ein maximal möglicher vinylischer

Anteil im Polybutadien durch Zugabe von 8 Vol.-% THF im Lösungsmittel erreicht. Der Zusammenhang zwischen der Menge an THF und dem Einbauverhältnis wurde zusätzlich im AK Rehahn in vielen Versuchen in verschiedenen Arbeiten nachvollzogen. Nähere Untersuchungen zum Mechanismus der Verknüpfung wurden von AKCELRUD durchgeführt.^[74] Dabei spielt die Komplexierung des Lithiumgegenions am aktiven Kettenende eine entscheidende Rolle.

4.4. Additionsreaktionen an Doppelbindungen

Zur Funktionalisierung von Poly(styrol-b-butadien)-Copolymeren (SB) stehen primär die Doppelbindungen des Polybutadiens zur Verfügung. Wird die vinylische Seitengruppe des Polybutadiens betrachtet, die durch einen 1,2-Einbau eines Butadienmoleküls in die Polymerkette entsteht, ergeben sich verschiedene Varianten, die laterale Doppelbindung in einer Reaktion umzusetzen. Zur Vereinfachung wird für die theoretische Betrachtung von niedermolekularen Analoga ausgegangen.

4.4.1. Hydrophosphonierung

Die Anknüpfung eines Phosphits an eine vinylische Doppelbindung, bei der ein Phosphonsäureester entsteht, wird als Hydrophosphonierung bezeichnet. Dabei wird mit Hilfe eines Katalysators nicht nur eine C-P-Bindung geknüpft, sondern auch ein Wasserstoffatom übertragen. Abbildung 9 zeigt eine allgemeine Reaktionsgleichung.

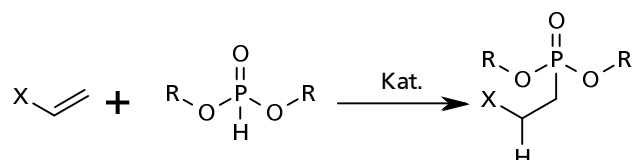


Abb. 9: allgemeine Reaktionsgleichung zur Hydrophosphonierung.

Wie gezeigt, entsteht durch eine Hydrophosphonierung das anti-MARKOVNIKOV-Produkt. In der Literatur sind sowohl eine basenkatalysierte Variante nach KNOCHEL^[75] als auch eine radikalische nach FINKE^[76] beschrieben. Die Mechanismen beider Varianten sind nicht vollständig geklärt. Es wird davon ausgegangen, dass die P-H-Bindung des Phosphits katalytisch gespalten wird und anschließend ein radikalischer bzw. anionischer Angriff des Phosphoratoms auf die Doppelbindung stattfindet. Nach der Bildung der P-C-Bindung muss das dadurch gebildete Radikal bzw. Anion reaktiv genug sein, um eine Reprotonierung zu ermöglichen. Damit ist es vorteilhaft, wenn der Rest X am vinylischen Edukt eine elektronenziehende Gruppe darstellt.

4.4.2. Epoxidierung

Als Epoxidierungsreaktion wird prinzipiell die Addition eines Sauerstoffatoms an ein nucleophiles Alken unter Bildung eines Oxiranderivats verstanden. Erstmals wurde diese Reaktion von PRILEZHAEV im Jahr 1909 beschrieben.^[77] Ethylenoxid zum Beispiel wird heutzutage in der Industrie im Tonnenmaßstab in einer Hochtemperatursynthese durch gezielte Oxidation von Ethen mit Sauerstoff an einem Silberkatalysator hergestellt. Im Labormaßstab sind solche Bedingungen nicht praktikabel. Deshalb werden hier überwiegend Peroxycarbonsäuren zur Epoxidierung eingesetzt. In dieser Gruppe ist der wichtigste Vertreter die *meta*-Chlorperoxibenzoesäure (m-CPBA). Bei einer elektrophilen Epoxidierung kommt es beim Einsatz von m-CPBA zu einem Angriff der polarisierten O-O-Bindung der Persäure auf das π -Orbital des Alkens. Durch eine anschließende Übertragung des Protons auf die Abgangsgruppe und des Sauerstoffatoms auf die Doppelbindung werden ein Oxiranderivat und eine Carbonsäure gebildet.^[78] Abbildung 10 zeigt eine allgemeine Reaktionsgleichung.

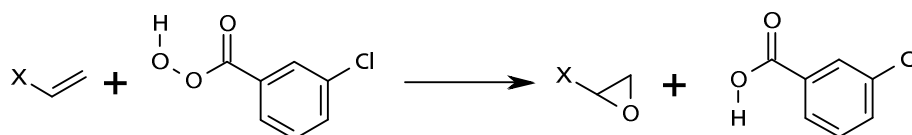


Abb. 10: allgemeine Reaktionsgleichung zur Epoxidierung.

Für den Fall, dass X keine elektronenziehende Gruppe darstellt, ist m-CPBA das ideale Epoxidierungsmittel. Im Polybutadien sind keine elektronenziehenden Gruppen benachbart zu Doppelbindungen vorhanden. Deshalb sei für andere Fälle auf die Literatur verwiesen.^{[79],[80],[81]} Neben der Art der Substituenten, ist das Substitutionsmuster der Doppelbindung für eine Epoxidierung entscheidend. Die Epoxidierungsgeschwindigkeit hängt zum Großteil davon ab. So werden zweifach substituierte Doppelbindungen aufgrund ihrer höheren Nucleophilie ungefähr 20-mal schneller epoxidiert als einfach substituierte Doppelbindungen.^[82]

4.4.3. Hydroborierung

Die Hydroborierung ist der Hydrophosphonierung ähnlich. Es wird bei der Reaktion eines Alkens mit einem Boran überwiegend ein anti-Markovnikov-Produkt gebildet. Dabei addiert das gefüllte π -Orbital des Alkens an das unbesetzte p-Orbital des Borans und es wird ein partiell geladenes Zwischenprodukt gebildet. In einer konzertierten Reaktion wird gleichzeitig ein Wasserstoffatom vom Boran auf das positiviert Kohlenstoffatom der Doppelbindung übertragen und so ein Alkylboran gebildet. Im Jahr 1979 wurde BROWN für die Entdeckung dieser Reaktion und seine umfassenden Arbeiten auf dem Gebiet mit dem Nobelpreis ausgezeichnet.^[83] Abbildung 11 zeigt eine allgemeine Reaktionsgleichung.

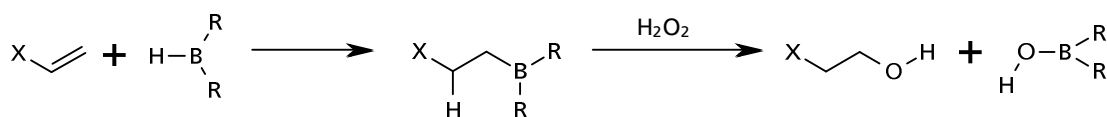


Abb. 11: Allgemeine Reaktionsgleichung zur Hydroborierung.

Alkylborane sind in der Regel nicht stabil, können aber durch oxidative Aufarbeitung spezifisch in eine Hydroxygruppe überführt werden.^[84] Die Generierung der Hydroxygruppe stellt das Hauptziel der Hydroborierung in der Synthese dar. Dazu wird oft 9-Borabicyclo(3.3.1)nonan (9-BBN) eingesetzt. Dieses Reagens hat den Vorteil, dass im Vergleich zum Borangrundkörper nur noch eine freie B-H-Bindung vorhanden ist. Durch den voluminösen Nonanring entsteht ausschließlich das anti-Markovnikov-Produkt und die Nebenreaktion zum Markovnikov-Produkt wird nicht beobachtet. Weitere Nebenreaktionen werden in der Literatur nicht diskutiert. Ein großer Vorteil der Hydroborierung ist, dass mit chiralen Reagenzien neben regioselektiven sogar stereo- und enantioselektive Umsetzungen möglich sind.^[85]

4.4.4. Hydrosilylierung

Unter einer Hydrosilylierung wird die Addition eines Hydrosilans an eine Doppelbindung verstanden.^[86] Es bestehen Analogien zur Hydroborierung und Hydrophosphonierung. Bei einer Hydrosilylierung wird ebenfalls das anti-Markovnikov-Produkt erhalten. In Abbildung 12 ist eine allgemeine Reaktionsgleichung gezeigt.

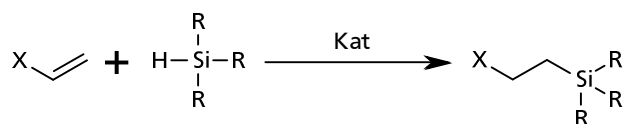


Abb. 12: allgemeine Reaktionsgleichung zur Hydrosilylierung.

In den Anfängen nach ihrer Entdeckung wurde die Hydrosilylierungsreaktion durch UV-Bestrahlung^[87], mittels organischer Peroxide^[88] oder thermisch^[89] eingeleitet. Dies führte oft zu Nebenreaktionen, wie zum Beispiel einer Polymerisation der Alkene, und ließ nur eine limitierte Auswahl an Silan/Alken-Kombinationen zu. Mit der Einführung von Platinkatalysatoren im Jahr 1957 durch SPEIER^[90] und deren Optimierung durch KARSTEDT^[91] ist es heutzutage möglich, nahezu alle Silan/Alken-Kombinationen spezifisch in einer Hydrosilylierungsreaktion zu Alkylsilanen umzusetzen. CHALK und HARROD schlugen 1965 einen Mechanismus für die übergangsmetallkatalysierte Hydrosilylierung vor.^[92] Der Katalysezyklus ist in Abbildung 13 gezeigt.

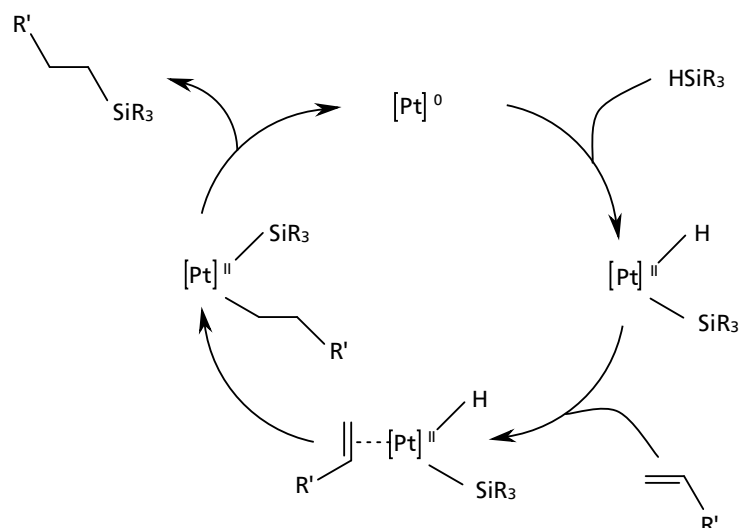


Abb. 13: Katalysezyklus zur übergangsmetallkatalysierten Hydrosilylierung.

Dabei findet anfänglich eine oxidative Addition an den Katalysator statt. Das Alken wird anschließend an den Platinkomplex koordiniert und die Doppelbindung insertiert in die Pt-H-Bindung unter der Bildung der Si-C-Bindung. Nach reduktiver Eliminierung werden das gewünschte Produkt und der regenerierte Katalysator erhalten.

Im Labormaßstab hat der ursprüngliche Katalysator nach SPEIER mit Hexachlorplatinsäure als Platinkomponente immer noch eine wichtige Bedeutung, wie die Untersuchung zu verzweigten Polycarbosilanen von RIEGER im Jahr 2010 zeigt.^[93] In der Polymerchemie ist die Herstellung verzweigter Polycarbosilane^[94] neben der Anbindung von Siliconen an organische Phasen^[95] das Haupteinsatzgebiet der Hydrosilylierungsreaktion.

In Kapitel 4.4. wurden verschiedene Möglichkeiten gezeigt, durch Additionsreaktionen Doppelbindungen anzugreifen. Mit Ausnahme der in Kapitel 4.4.2 erläuterten Epoxidierung würde beim Einsatz von Polybutadien als Edukt bevorzugt die laterale Doppelbindung angegriffen.

4.5. Reaktionen zur Erzeugung von Phosphonsäureesterderivaten

Zur Darstellung von Phosphonsäureestern sind zwei Namensreaktionen der organischen Chemie bekannt, die MICHAELIS-BECKER-Reaktion und die weitaus bekanntere MICHAELIS-ARBUZOV-Reaktion. Die Varianten unterscheiden sich vorwiegend in den einzusetzenden Edukten.

4.5.1. MICHAELIS-ARBUZOV-Reaktion

Die MICHAELIS-ARBUZOV-Reaktion stellt eine spezielle Substitutionsreaktion dar. Erstmals berichtete MICHAELIS im Jahr 1898 über die Addition von Alkylhalogeniden an dreiwertigen Phosphorsäureestern.^[96] Über 60 Jahre später beschrieb ARBUZOV detailliert die Substitutionsreaktion zum fünfwertigen Ester.^[97] Mit der Reaktion sind neben Phosphonsäureestern ebenfalls Phosphin - Phosphonig - und Phosphinigsäureester

zugänglich. In Abbildung 14 ist eine Reaktionsgleichung bezogen auf allgemeine Phosphonsäureester gezeigt.

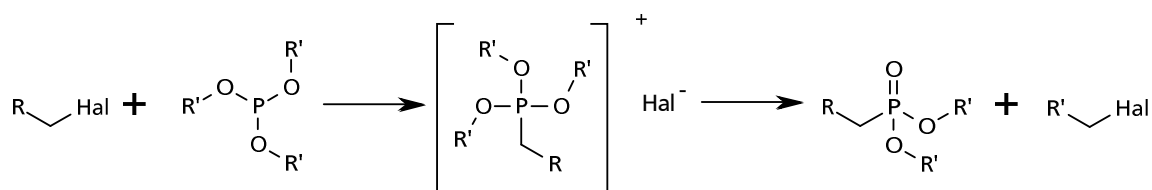


Abb. 14: Allgemeine Reaktionsgleichung zur MICHAELIS-ARBUZOV-Reaktion.

Die Reaktion beginnt mit der Addition des Alkylhalogenids an das Phosphit. Als Intermediat wird ein Phosphoniumsalz gebildet, das unter den Reaktionsbedingungen nicht stabil ist und unter Abspaltung eines Alkylhalogenids zum Phosphonsäureester reagiert. Bezogen auf die einsetzbaren Edukte ist die Reaktion sehr vielseitig. Primäre Halogenide sind sekundären vorzuziehen, da sie nicht zu Nebenreaktionen, wie der Eliminierung von Halogenwasserstoff, neigen. Da das während der Reaktion abgespaltene Alkylhalogenid ebenfalls mit Phosphit reagieren kann, treten weiterhin Nebenprodukte auf. Oft werden die Produkte der MICHAELIS-ARBUZOV-Reaktion als Edukte in einer HORNER-WADSWORTH-EMMONS-Reaktion^[98] zum Aufbau von Olefinen eingesetzt.^[99] Teilweise werden sie auch als Zwischenstufen zur Erzeugung von Phosphonsäurederivaten verwendet.

Handelt es sich bei den Phosphonsäureestern oder -säuren um die gewünschten Produkte, können nach erfolgreicher Isolierung weiterhin unerwünschte Reaktionen stattfinden. Hauptsächlich ist hierbei die Dimerisierung zweier Phosphonate über eine P-O-P-Bindung zu sogenannten Pyrophosphonaten zu erwähnen. Die Reaktion verläuft dabei ähnlich einer Umesterung.^[100]

5. Strategien zur Synthese der Haftvermittler

Ausgehend vom Ziel dieser Arbeit, der Entwicklung blockcopolymerbasierter Haftvermittler für Metall-Kunststoffverbünde, stand zunächst die Wahl geeigneter AB-Blockcopolymere als Basisverbindungen im Vordergrund. Als Ausgangspunkt für eine polymeranaloge Umsetzung zur Einführung einer Haftgruppe zur Haftung an der Metalloberfläche wurde als Block B Polybutadien gewählt. Zur Funktionalisierung des Polybutadienblocks steht eine Doppelbindung pro Wiederholungseinheit zur Verfügung. Je nach Einbau des Monomers liegt eine vinyliche oder eine 1,2-disubstituierte Doppelbindung vor. Aufgrund der besseren Zugänglichkeit von vinylichen Doppelbindungen wurden Polybutadienderivate mit hohem 1,2-Einbauverhältnis als Precursormaterialien für den adsorptiven Block bevorzugt.

Block A sollte zunächst inert und kompatibel zu einem Thermoplasten oder Elastomeren sein. Mit der Wahl von Block A ergibt sich eine Einschränkung für das zu verwendende Matrixpolymer für den späteren Verbundaufbau. Findet Polystyrol als Block A Verwendung sollten funktionalisierte Poly(styrol-b-butadien)-Copolymere in der Lage sein, die Haftung zwischen einem Metall und dem Thermoplasten Polystyrol zu erhöhen. Zusätzlich sollten polystyrolbasierte Polymere wie Poly(styrol-b-ethylen-co-butylen-b-styrol) (SEBS) und high impact Polystyrene (HIPS) ebenfalls als Matrixpolymere mit dem System kompatibel sein. Eine mögliche Übertragbarkeit auf SEBS oder HIPS macht das Haftvermittlersystem kommerziell interessant. Für eine Verbesserung der Haftung in Elastomer/Metall-Verbünden sind andere Materialien für Block A nötig. Als Matrixpolymer ist ein elastomerer polybutadienbasierter Kautschuk möglich, zum Beispiel ein 1,4-Polybutadien. Dann ist als Block A ein 1,4-Polybutadien sinnvoll, bei dem die Doppelbindungen der 1,4-verknüpften Einheiten gegenüber der verwendeten polymeranalogen Umsetzung inert sind. In Abbildung 15 sind Precursor für Haftvermittlermoleküle gezeigt.

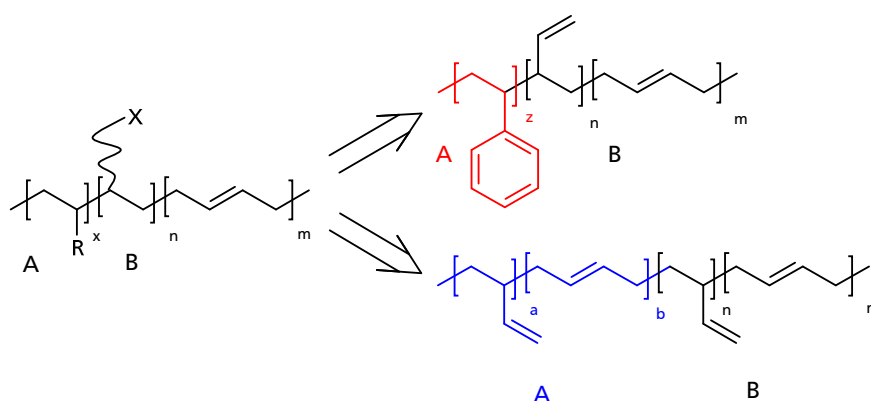


Abb. 15: Precursor für Haftvermittlermoleküle: oben: kompatibel zu Polystyrol als Matrixpolymer (Thermoplast); unten: kompatibel zu polybutadienbasiertem Kautschuk (Elastomer), beide Fälle zeigen Polybutadien als Ausgangspunkt für eine Funktionalisierung mit einer Haftgruppe X.

Kommerziell sind keine Poly(styrol-b-butadien)-Copolymere mit hohen Anteilen an vinylichen Doppelbindungen im Polybutadienblock verfügbar. Poly(1,4-butadien-b-1,2-butadien)-Copolymere sind kommerziell nicht erhältlich. Deshalb mussten die Precursor für diese Arbeit im Labormaßstab dargestellt werden. In Anlehnung an kommerzielle Prozesse und wegen der einfachen Variation des 1,2-1,4-Einbauverhältnisses im Polybutadien, fiel in

dieser Arbeit die Wahl für die Synthese von Polybutadiencopolymeren auf die anionische Polymerisation.

Als funktionelle Haftgruppe für die Metalloberfläche wurden Phosphonsäureestergruppen gewählt (Abbildung 16). Phosphonsäureestergruppen bilden auf Metalloberflächen selbstorganisierende Monoschichten und können kovalent an die Metalloberfläche angebunden werden. Dadurch ergibt sich ein großes Potential für die Verwendung in Haftvermittlern. Phosphorsäurederivate weisen diesbezüglich ähnliche Eigenschaften auf. Allerdings scheint die Anknüpfung als Phosphonsäurederivat direkt mit einer Phosphor-Kohlenstoff-Bindung sinnvoller, da im Vergleich zu Phosphorsäurederivaten die Gefahr der Umesterung und somit der Verlust der funktionellen Gruppe vermieden wird.

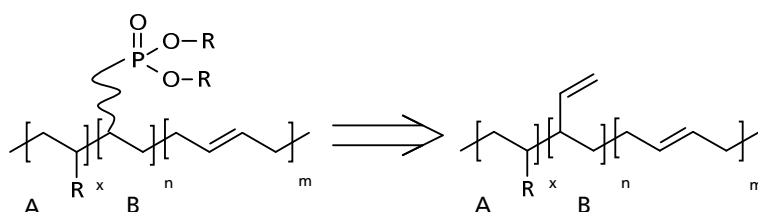


Abb. 16: phosphonsäureesterfunktionalisiertes Blockcopolymer auf Basis von Polybutadien mit der Einführung der Haftgruppe über die vinylische Doppelbindung.

Prinzipiell sind für eine Reaktion mit der vinylischen Seitengruppe des Polybutadiens in Block B unterschiedliche Varianten denkbar. Aus sterischen Gründen ist eine Reaktion zu bevorzugen die zu einem anti-MARKOVNIKOV-Produkt führt. Für die Einführung eines Phosphonsäurederivats im Polybutadien sind zudem verschieden Strategien möglich. Einerseits eine direkte Reaktion der vinylischen Doppelbindung des Polybutadiens mit einem Phosphit zu einem Phosphonat. Andererseits kommen Epoxidierung, Hydroborierung, Hydrosilylierung oder eine metallkatalysierte Kupplungsreaktion in Frage, um die vinylische Doppelbindung in eine funktionelle Gruppe zu überführen, die besser in ein Phosphonsäurederivat umzuwandeln ist. Dabei besteht ebenfalls die Möglichkeit über die Doppelbindung einen Spacer einzuführen, der eine Funktionalität trägt, die in einer Folgereaktion die Funktionalisierung zum Phosphonsäurederivat ermöglicht. Die Strategien zur Funktionalisierung von Polybutadien sind in Abbildung 17 gezeigt.

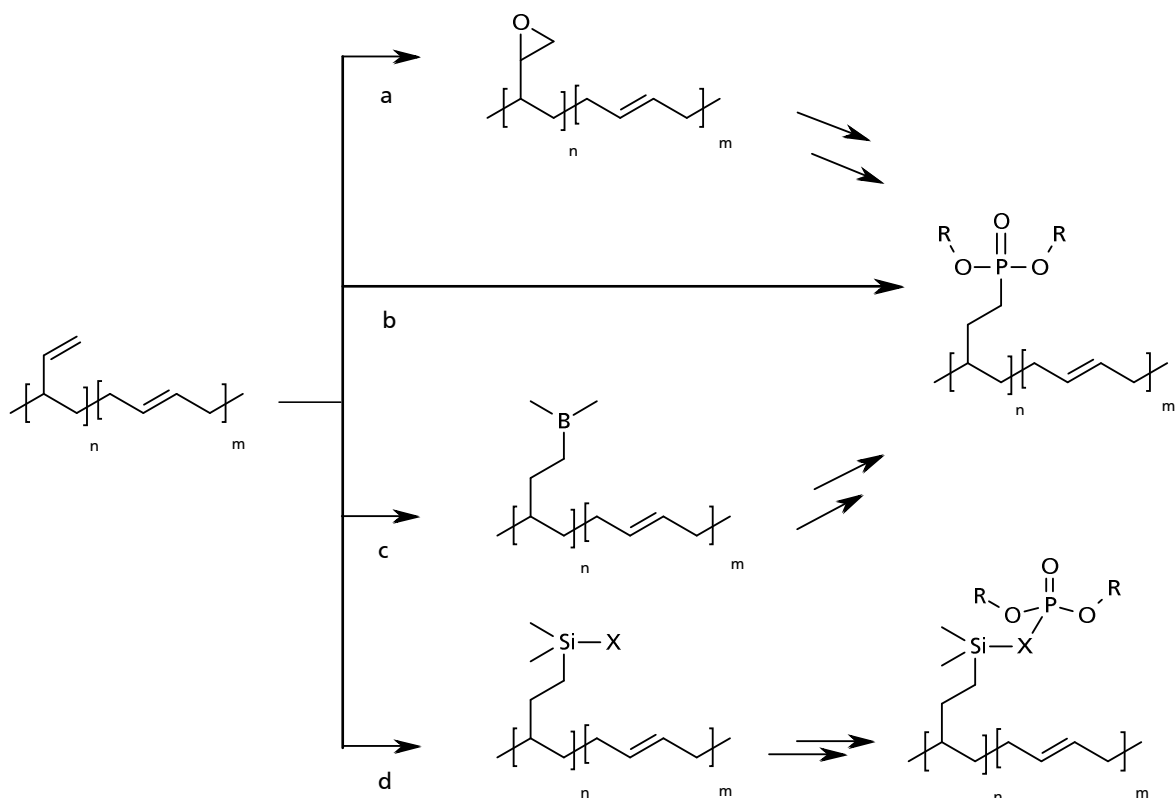


Abb. 17: Strategien zur Funktionalisierung Polybutadien: a) Epoxidierung, b) Hydrophosphonierung, c) Hydroborierung, d) Hydrosilylierung; für a) und c) mit anschließendem Funktionswechsel zum Phosphonat; für d) nach Einführung eines Spacers Funktionalisierung zum Phosphonsäurederivat.

Da bei polymeranalogen Umsetzungen meist quantitative Umsätze nicht realisierbar sind, soll das Ziel dieser Arbeit eine möglichst hohe Anzahl an haftvermittelnden Phosphonsäureestergruppen zu erreichen sein. Je mehr Phosphonsäureestergruppen vorhanden sind, desto mehr Wechselwirkung wird zwischen dem Haftvermittler und dem Metall möglich und desto stabiler sollte der makroskopische Verbund werden.

6. Ergebnisse und Diskussion der Synthesen

6.1. Nomenklatur verschiedener Polybutadiene und deren Derivate

Werden Polybutadiene und Polybutadienderivate sowie deren Copolymere betrachtet, sind eine Vielzahl an verschiedenen Variablen, z.B. Molmassen, Funktionalisierungsgrad, etc. zu beachten. Deshalb wurde für diese Arbeit eine Nomenklatur festgelegt, die möglichst leicht verständlich viele Informationen vermittelt.

Wird von einem Polybutadien mit einem M_n von beispielsweise 74 kg/mol mit einem Anteil von 45 % vinylischen Doppelbindungen ausgegangen, wird das Polybutadien mit einem B abgekürzt, an das der M_n tiefgestellt und die Prozentangabe bezüglich der vinylischen Doppelbindungen hochgestellt als Indizes angefügt wird. Damit ergibt sich die Darstellungsweise aus Abbildung 18.

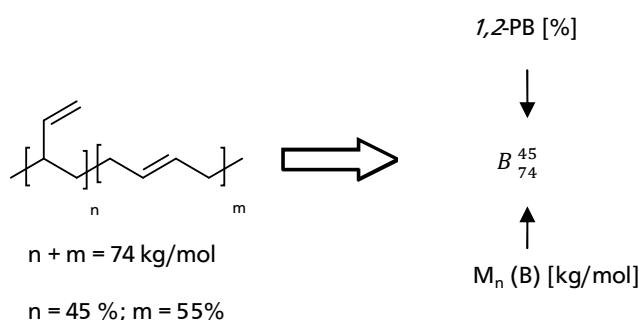


Abb. 18: Beispiel zur Nomenklatur für Polybutadiene; links: Strukturformel von Polybutadien mit Angaben zu Molmasse und Verteilung der vinylischen und 1,2-disubstituierten Doppelbindungen; rechts: vereinfachte Schreibweise.

Diese Nomenklatur kann problemlos auf Blockcopolymere und verschiedene Funktionalisierungsschritte des Polybutadiens erweitert werden. So werden Poly(styrol-b-butadien)-Copolymere üblicherweise mit SB abgekürzt. Der M_n des Polystyrolblocks wird dem S tiefgestellt angefügt. Für den Polybutadienblock wird analog eines Homopolymers verfahren.

Werden die vinylischen Doppelbindungen des Polybutadiens hydrosilyliert, wird dem B ein Si nachgestellt und der Hydrosilylierungsgrad hochgestellt angefügt. Sind weiterhin die 1,2-disubstituierten Doppelbindungen des Polybutadiens hydriert worden, wird dem Si ein H nachgestellt und eine hochgestellte Zahl gibt den Hydrierungsgrad an. Folgt als abschließende Funktionalisierung eine Phosphonierung des Silanspacers am Polybutadien, wird dem H ein P nachgestellt und der Phosphonierungsgrad hochgestellt angefügt. In Abbildung 19 ist ein ausführliches Beispiel anhand von Strukturformeln gezeigt.

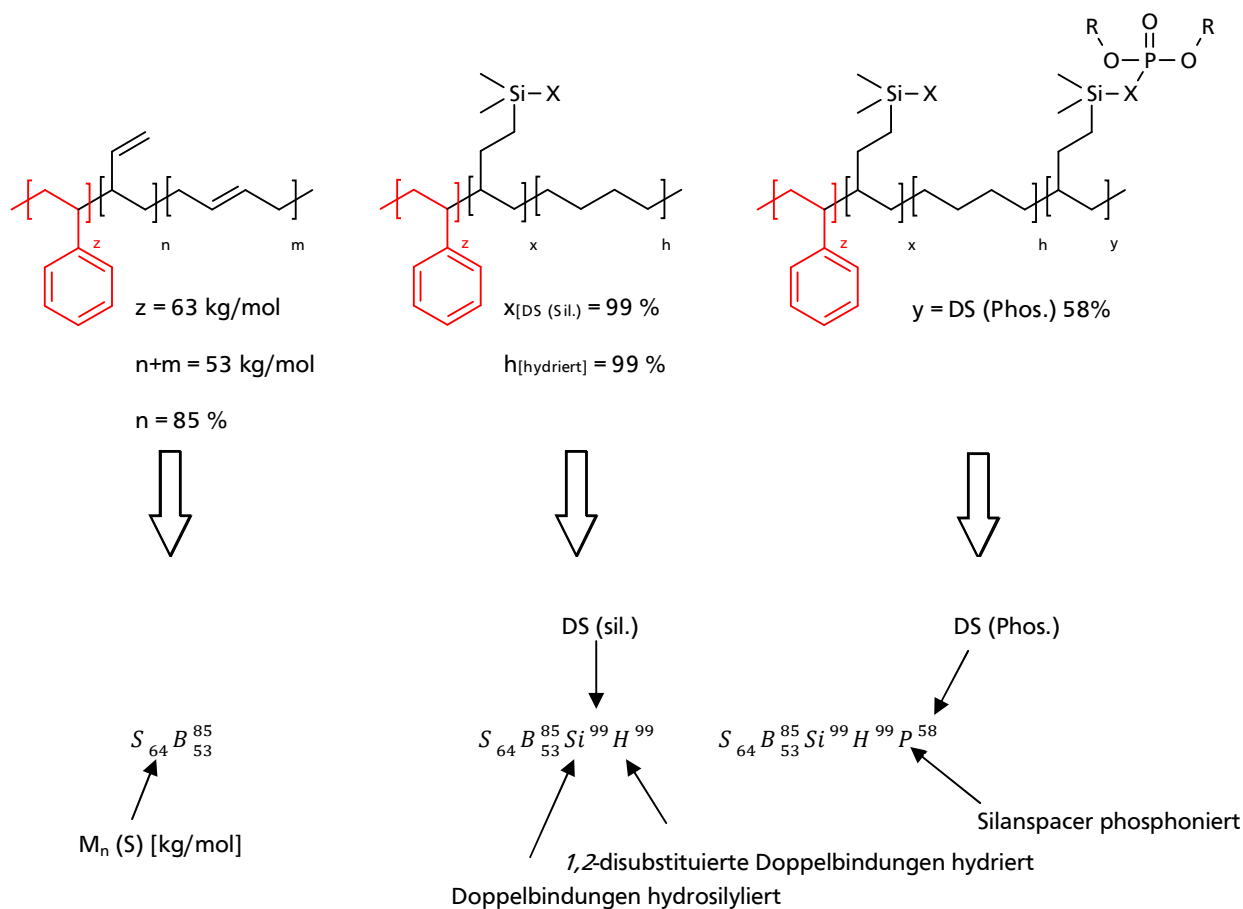


Abb. 19: Erläuterung zur Nomenklatur für Polybutadiene und Polybutadienderivate; links: ein Poly(styrol-b-butadien)-Copolymer mit Angabe der Molmassen und dem Anteil an vinylischen Doppelbindungen; mitte: Poly(styrol-b-butadien)-Copolymer nach einer Hydrosilylierung der vinylischen und Hydrierung der 1,2-substituierten Doppelbindungen mit Hydrosilylierungs- und Hydrierungsgrad; rechts: nach Phosphonierung des Silanspacers mit Phosphonierungsgrad.

Für statistische Copolymere aus Styrol und 1,3-Butadien sei die Regel mit folgenden Änderungen wie oben beschrieben. Zwischen *S* und *B* wird ein (-*ran*-) für random eingefügt. Die tiefgestellten Werte an *B* und *S* geben den prozentualen Wert in mol-% an, mit dem das jeweilige Monomer im Polymer statistisch verteilt vorkommt.

6.2. Polybutadiene

Die Funktionalisierung von Poly(styrol-b-butadien)-Copolymeren an der vinylischen Doppelbindung des Polybutadienblocks, wie sie im Kontext des Vorhabens angestrebt war, wurde zunächst an Homopolybutadien als Modell untersucht. Bei Homopolymeren sind analytische Ergebnisse einfacher auszuwerten. Darüber hinaus wurde so ein unnötiger Verbrauch an Blockcopolymeren vermieden, die mit größerem Aufwand hergestellt werden als Homopolymere. Für eine zielgerichtete polymeranaloge Umsetzung von Polybutadienen wurde auf im Arbeitskreis vorhandene Proben zurückgegriffen, da Polybutadiene mit variablem vinylischem Anteil erforderlich waren, die so nicht kommerziell erhältlich sind. Alle Proben wurden mit der anionischen Polymerisation hergestellt.

In folgender Tabelle sind deren Eigenschaften analog zur Nomenklatur aus Kapitel 6.1. dargestellt.

Tab. 1: Eigenschaften der in Modelversuchen verwendeten Polybutadiene

Bezeichnung	M _n in kg/mol	PDI	Anteil an vinylischen Doppelbindungen in %
B_{36}^{86}	35	1,01	86
B_{75}^{84}	75	1,01	84
B_{74}^{45}	74	1,01	45
B_{72}^{10}	72	1,01	10

6.3. Copolymersynthesen

Die Blockcopolymere, die als Precursor für Haftvermittler dienen sollten, wurden im Zuge dieser Arbeit hergestellt. Dabei wurden zum einen Poly(styrol-b-butadien)-Copolymere im Hinblick auf eine Haftvermittlung von Polystyrol auf Metallen, und zum anderen Poly(butadien-b-butadien)-Copolymere im Hinblick auf eine Haftvermittlung von Butadienkautschuk auf Metallen synthetisiert. Ebenfalls wurde ein statistisches Copolymer aus Styrol und Butadien dargestellt, um nach einer Funktionalisierung ein Vergleich bezüglich der haftvermittelnden Eigenschaften zwischen Block- und statistischen Copolymeren durchführen zu können.

Die durchgeführten GPC-Untersuchungen erfolgten gegen Polystyrolkalibration. Durch unterschiedliche hydrodynamische Volumina der Produkte und der Kalibrationsstandards liefert die Methode keine exakten Molmassen. Schätzungsweise ist eine Abweichung zu niedrigeren Molmassen im Bereich von 20 % zu erwarten. Eine universelle Kalibration ist für Blockcopolymere aufgrund der unterschiedlichen Kettensegmente nicht zielführend. Für die in dieser Arbeit verfolgten Ziele ist das exakte Molekulargewicht allerdings nicht entscheidend. Daher wurde auf exakte Molmassenbestimmungen zum Beispiel durch Lichtstreuexperimente verzichtet.

Die jeweilige Molmasse des Polystyrol- und Polybutadienblocks in den Blockcopolymeren und das Verhältnis von vinylischen zu 1,2-disubstituierten Doppelbindungen im Polybutadienblock wurden mit Hilfe der ^1H -NMR-Spektren der Produkte bestimmt. Dabei wurden die Peakflächen der Signale von Polystyrol und Polybutadien ins Verhältnis gesetzt.

6.3.1. Poly(styrol-b-butadien)-Copolymere

Die Darstellung von Poly(styrol-b-butadien)-Copolymeren erfolgt nach dem oben erläuterten Prinzip der sequentiellen anionischen Polymerisation (Abbildung 20). Das 1,2- zu 1,4-Einbauverhältnis im Polybutadienblock wurde über die THF-Konzentration im Lösungsmittel reguliert. Als Block A wurde jeweils Styrol in Cyclohexan durch Initiation mit *sec*-Buthyllithium polymerisiert. Die charakteristische rötliche Farbe des Styrylanions war deutlich erkennbar und zeigte auch nach der Zugabe von THF die lebenden Polystyrolketten an. Nach der Zugabe von 1,3-Butadien als Monomer B verschwand die rote Farbe. Das Butadienylanion ist im Gegensatz zum Styrylanion farblos. Da es sich bei 1,3-Butadien um ein giftiges Gas handelt, müssen bei dessen Polymerisation einige Punkte berücksichtigt werden, die in Kapitel 10.1.1. ausführlich beschrieben sind.

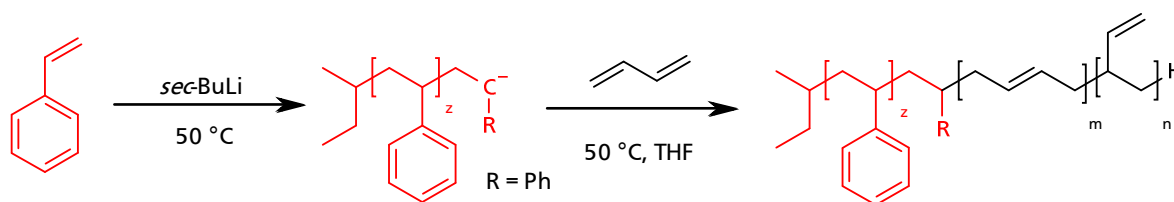


Abb. 20: Reaktionsgleichung zur sequentiell anionischen Darstellung von Poly(styrol-b-butadien).

Durch die Verwendung der unten beschriebenen Apparatur wurde der Initiator zuerst zum Lösungsmittel gegeben, um etwaige Verunreinigungen, die die anionische Polymerisation stören könnten, zu eliminieren. Unter der Annahme, dass das Blocklängenverhältnis eines blockcopolymeren Haftvermittlers Einfluss auf seine Wirkung hat, wurden Poly(styrol-b-butadien)-Copolymere mit verschiedenen Blocklängenverhältnissen synthetisiert (Tabelle 2).

Tab. 2: Ergebnisse der Poly(styrol-b-butadien)-Synthesen

Nr.	Bezeichnung	M _n (exp.) in kg/mol	M _n (th.) in kg/mol	PDI	Anteil des Styrolblocks in mol-%	Anteil an vinylischen Doppelbindungen in %	THF in Vol-%
1	$S_{64}B_{53}^{85}$	117	91	1,01	55	85	12
2	$S_{71}B_{10}^{44}$	81	71	1,01	88	44	0,31

Aus der Reaktionsführung ergibt sich die Diskrepanz zwischen errechnetem und realem Molekulargewicht für beide Versuche. Die Werte für die Molekulargewichte liegen bis zu 30 % höher als erwartet. Dies ist auf geringe Mengen an Restfeuchtigkeit an der Reaktorwand zurückzuführen, die nicht vollständig entfernt werden konnten. Dadurch wird ein Teil des

Initiators inaktiv. ^1H -NMR-Spektren für beide Produkte zeigen die erwarteten Signale. Aus Tabelle 2 ist zu erkennen, dass schon ein geringer Volumenanteil THF im Lösungsmittel einen großen Anteil an vinylischen Doppelbindungen ergibt. Es konnten in beiden Versuchen gute Ausbeuten von 96 % erzielt werden. Abbildung 21 zeigt exemplarisch das ^1H -NMR-Spektrum von $S_{64}B_{53}^{85}$.

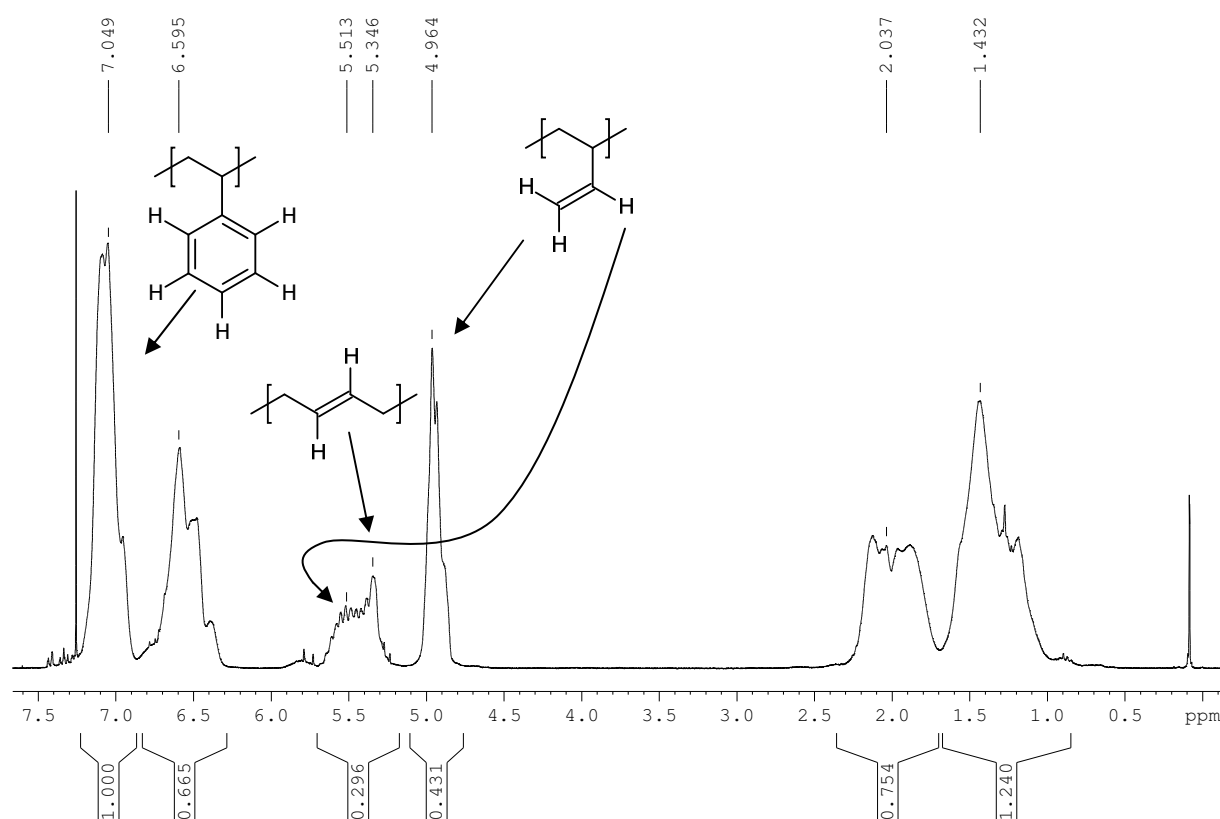


Abb. 21: ^1H -NMR-Spektrum von $S_{64}B_{53}^{85}$ nach sequentiell anionischer Polymerisation. Synthese des Polybutadienblocks in Cyclohexan/THF-Gemisch mit Volumenanteil von 12 Vol-% THF.

Die DSC-Kurve von $S_{64}B_{53}^{85}$ (Abbildung 22) zeigt deutlich, dass es sich um ein phasensepariertes Blockcopolymer mit einer für Polybutadien mit hohem Vinylanteil typischen Glasstufe bei $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ und einer Glasstufe bei $103\text{ }^{\circ}\text{C}$ für den Polystyrolblock handelt. Ein statistisches Copolymer würde im Vergleich dazu nur eine Glasstufe zeigen.

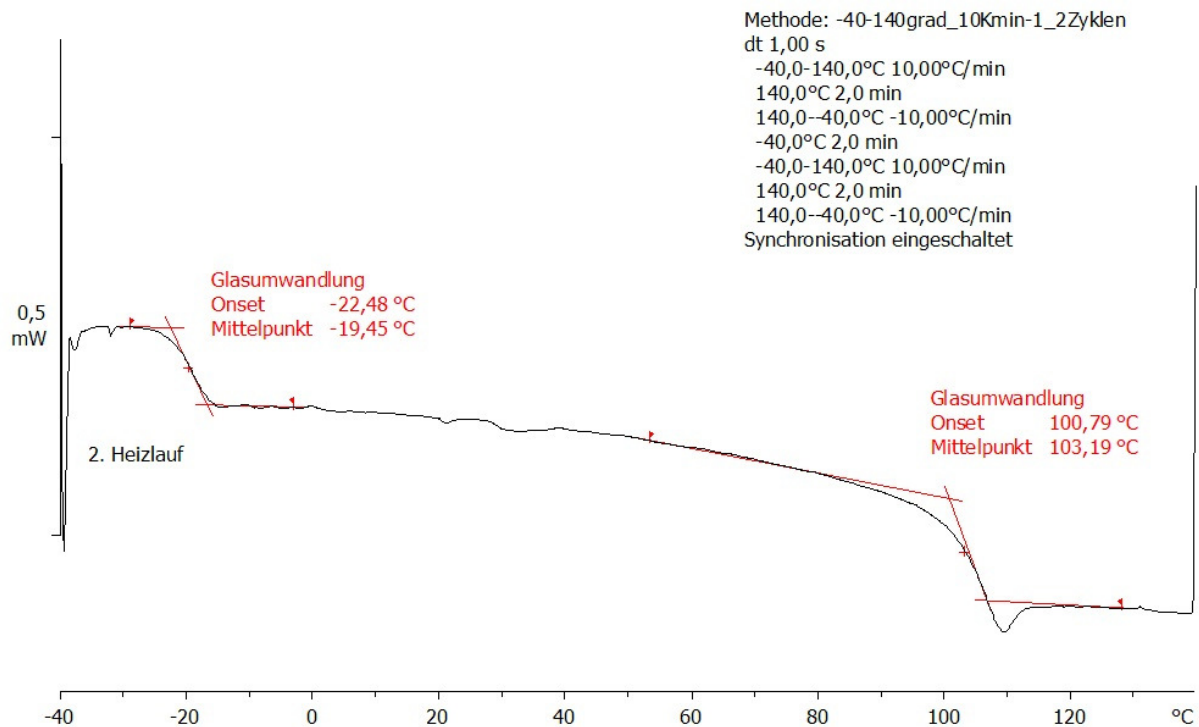


Abb. 22: DSC-Kurve von $S_{64}B_{53}^{85}$ mit zwei deutlichen Glasstufen: 103 °C Polystyrolblock; -20 °C Polybutadeinblock.

Bei der Synthese von $S_{71}B_{10}^{44}$ wurde nach der Polymerisation des Blocks A eine Probe entnommen. Diese Vorgehensweise birgt zwar das Risiko der Inaktivierung eines Teils der lebenden Polystyrolketten, ist aber eine gute Möglichkeit, um das Verhältnis zwischen Polystyrol und Polybutadien im Blockcopolymer genau zu bestimmen. Eine GPC-Untersuchung der Probe zeigte ein Molekulargewicht M_n von 71 kg/mol bei einem PDI von 1,01. Mit dem Wert der GPC-Untersuchungen des Blockcopolymeren von 81 kg/mol lässt sich das Verhältnis von Polystyrol zu Polybutadien auf 88:12 bestimmen. Dies entspricht auch dem Wert, der aus dem $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum erhalten wurde. Die Molmassenverteilung aus GPC des Blocks A und des Produkts $S_{71}B_{10}^{44}$ sind in Abbildung 23 gezeigt.

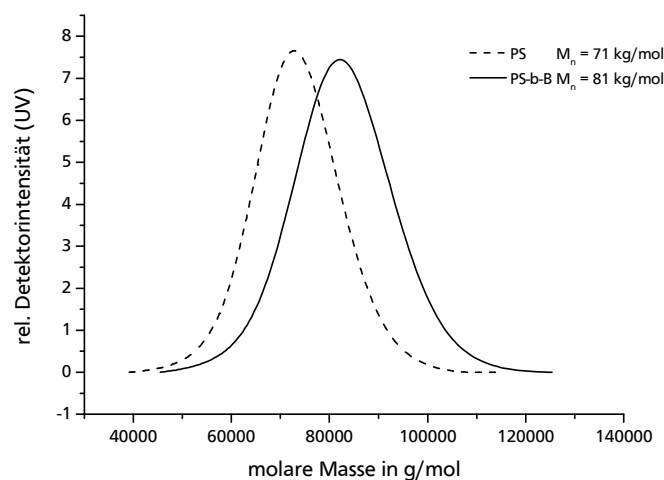


Abb. 23: Molmassenverteilung nach GPC von S_{71} und $S_{71}B_{10}^{44}$ (PS-Kalibration).

6.3.2. Poly(butadien-b-butadien)-Copolymere

Für die Darstellung von Poly(butadien-b-butadien)-Copolymeren kam ebenfalls die sequentielle anionische Polymerisation zum Einsatz. Die Versuche wurden analog zu den Synthesen der Poly(styrol-b-butadien)-Copolymere durchgeführt. Hier wurde zuerst 1,3-Butadien in reinem Cyclohexan umgesetzt, um Block A mit maximalem 1,4-Einbau zu erhalten, und nach Zugabe einer definierten Menge THF und weiterem 1,3-Butadien Block B mit höherem Anteil an vinylischen Doppelbindungen polymerisiert. Abbildung 24 zeigt den sequentiellen Aufbau eines Blockcopolymers, bei dem beide Blöcke aus Polybutadien bestehen, am Beispiel von $B_{34}^{08}B_{34}^{50}$.

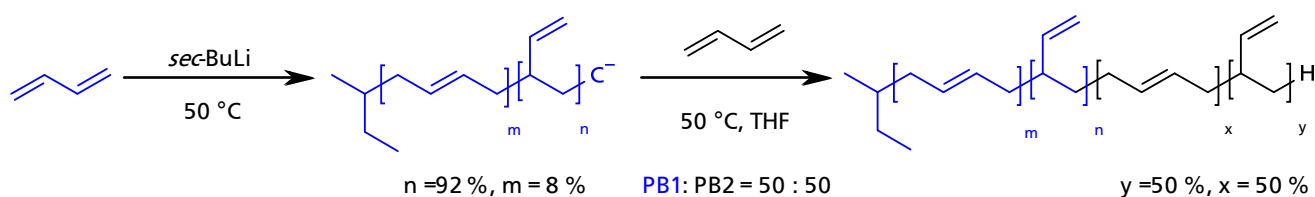


Abb. 24: Reaktionsgleichung zur sequentiell anionischen Darstellung eines Poly(butadien-b-butadien)-Copolymers.

In zwei Versuchen wurden zwei symmetrische Poly(butadien-b-butadien)-Copolymere mit variierenden Anteilen an vinylischen Doppelbindungen in Block B hergestellt (Tabelle 3).

Tab. 3: Ergebnisse der Poly(styrol-b-butadien)-Synthesen

Nr.	Bezeichnung	M_n (exp.) in kg/mol	M_n (th.) in kg/mol	PDI	Anteil an vinylischen Doppelbindungen im gesamten Polymer in %	THF in Vol-%
1	$B_{34}^{08}B_{34}^{50}$	68	58	1,01	34	0,28
2	$B_{105}^{08}B_{105}^{85}$	210	58	1,03	64	8

Aufgrund der verwendeten Apparatur wurde der Initiator zuerst zum Lösungsmittel gegeben. Von den oben beschriebenen Experimenten war bekannt, dass durch die Reaktionsführung vor dem Start der Reaktion ein Teil des Initiators inaktiviert wird, bzw. dazu verwendet wird, Restfeuchte im Reaktor zu eliminieren. Bei den besagten Reaktionen wurden 13 bis 33 % des Initiators inaktiviert. Daraus ergibt sich ein Unterschied in den errechneten und experimentell bestimmten Molekulargewichten. Für den ersten Versuch liegt das experimentell bestimmte Molekulargewicht erwartungsgemäß um ca. 15 % höher. Für den zweiten Versuch ist auffällig, dass 64 % des Initiators inaktiv waren, was zu einem deutlich erhöhten experimentell bestimmten Molekulargewicht geführt hat. Außerdem zeigt die GPC-Untersuchung hier einen leicht erhöhten PDI von 1,03. Daraus lässt sich auf eine minimale Verunreinigung der Edukte oder des Lösungsmittels beim zweiten Versuch schließen. Für diese Arbeit ist die Erhöhung der Molekulargewichtsverteilung nicht entscheidend. Deshalb wurde das Produkt für polymeranaloge Umsetzungen verwendet.

NMR-spektroskopische Untersuchungen der Produkte zeigen die erwarteten Signale. Das 1,2- zu 1,4-Einbauverhältnis von Butadien wurde jeweils im gesamten Produkt bestimmt. Eine Bestimmung der 1,2- zu 1,4-Einbauverhältnisse in den einzelnen Blöcken ist nicht möglich, da hier keine Proben nach der Polymerisation des 1. Blocks gezogen wurden, um Abbrüche zu vermeiden. Aufgrund vieler Experimente zur Darstellung von Polybutadienen im Arbeitskreis existieren zahlreiche Werte für die Einbauverhältnisse in verschiedenen Lösungsmittelmischungsverhältnissen. Die angegebenen Werte für die einzelnen Blöcke beruhen auf dieser Erfahrung und decken sich mit den mittleren Werten für jeweils die gesamten Blockcopolymere. Es konnten gute Ausbeuten von 93 % erzielt werden.

6.3.3. Statistische Copolymere aus Styrol und Butadien

Darstellung von $S_{91} - ran - B_{09}^{85}$

Statistische *SB*-Copolymere sind ebenfalls über die anionische Polymerisation zugänglich, wenn in polaren Lösungsmitteln oder mit polaren Additiven polymerisiert wird. Zur Darstellung von $S_{91} - ran - B_{09}^{85}$ wurden Styrol und 1,3-Butadien im molaren Verhältnis von 90:10 in einem Gemisch aus Cyclohexan und THF mit einem THF-Anteil von 50 Vol-% im Reaktor gelöst. Die Reaktionsmischung wurde auf -40 °C gekühlt und mit *sec*-Buthyllithium initiiert. Ein hoher THF-Anteil im Lösungsmittel bewirkt eine exponentielle Beschleunigung der Reaktion. Zur Reaktionskontrolle wurde deshalb die geringe Temperatur gewählt. Im Vergleich zu den Polymerisationen bei 50 °C wurde dafür die Reaktionszeit auf eine Stunde und 15 Minuten verlängert. Da die Monomere aus technischen Gründen nicht gleichzeitig, sondern nur nacheinander zugegeben werden konnten, dennoch aber ein statistisches Copolymer erhalten werden sollte, konnte nicht wie bei den Blockco- oder Homopolymeransätzen der Initiator zuerst zum Lösungsmittel gegeben werden. Stattdessen wurden anfänglich die Monomere im Reaktor gemischt und anschließend der Initiator zugegeben. In diesem Versuch wurde eine molare Masse von 70 kg/mol angestrebt. Um zu vermeiden, dass viel längere Polymere durch Deaktivierung von Teilen des Initiators entstehen, wurden 66 % mehr Initiator verwendet als nötig und kürzere Ketten in Kauf genommen. Eine GPC-Untersuchung ergibt einen M_n von 40 kg/mol und einen PDI von 1,16. Damit war bei diesem Versuch deutlich weniger Initiator inaktiv als vermutet. Nur 13 % des Initiators war inaktiv. Der PDI von 1,16 ist annehmbar, allerdings deutlich höher als bei der Synthese der Blockcopolymere. Ein ^1H -NMR-Spektrum zeigt die erwarteten Signale. Die Signale für die Doppelbindungen im Polybutadien sind allerdings nicht, wie gewöhnlich, basisliniengetrennt. Im Bereich von 5,70 – 4,85 ppm ist lediglich ein breites Signal zu erkennen. Das Verhältnis von Styrol zu Butadien im Polymer wird zu 91:09 bestimmt. Die Bestimmung des 1,2- 1,4-Einbauverhältnisses des Butadienanteils ist aufgrund der überlagernden Signale für die Doppelbindungen im Butadienanteil nicht möglich. Aufgrund von Erfahrungswerten wird von einem 1,2- zu 1,4-Einbauverhältnis von 85:15 ausgegangen. Die Ausbeute liegt bei 60 %. Die Reaktionszeit war bei dieser Temperatur offensichtlich zu kurz für einen vollständigen Umsatz.

Das erhaltene Produkt wurde für eine Funktionalisierung eingesetzt. Es wurden keine weiteren Versuche zur Optimierung der Darstellung von statistischen Copolymeren aus Styrol und 1,3-Butadien unternommen, da für diese Arbeit die genaue molare Masse der Polymere

im Bereich von 30 bis 150 kg/mol minimalen Einfluss haben sollte und der Fokus auf Blockcopolymeren lag.

6.3.4. Synthese von Poly(styrol-b-vinylethylphosphonat)*

In Anlehnung an die Literatur^[101] wurde ein Poly(styrol-b-vinylethylphosphonat) durch sequentielle anionische Polymerisation synthetisiert. Dabei wurde zuerst Styrol in Cyclohexan bei RT polymerisiert und eine Probe zur Bestimmung der Molmasse genommen. Anschließend wurde 1,1-Diphenylethylen zugegeben. Daraufhin wurde THF zugegeben und die Polymerisation in einem Gemisch aus Cyclohexan/THF 1:3 bei -78 °C mit Vinylethylphosphonat fortgesetzt. Nach Aufarbeitung wurde ein asymmetrisches Poly(styrol-b-vinylethylphosphonat)-Copolymer (PS-b-PVEP) als Produkt erhalten. Eine GPC-Untersuchung des Polystyrolprecursors ergibt einen M_n von 30 kg/mol, bei einem PDI von 1,02. Ein ¹H-NMR-Spektrum zeigt die bekannten Signale für Polystyrol und zusätzlich bei 4,05 ppm ein Signal, das den Protonen der CH₂-Gruppen in der Ethoxygruppe eines Phosphonsäureethylesters zuzuordnen ist. Das Verhältnis von Polystyrol zu Polyvinylphosphonatblock im Produkt wird zu 77 % Polystyrol zu 23 % Polyvinylphosphonat bestimmt. Daraus kann eine Gesamtmolmasse von 37 kg/mol für das Produkt errechnet werden.

* Die Synthese von Poly(styrol-b-vinylphosphonat) wurde von Dr. Markus Gallei im Rahmen von Versuchen zu funktionalen Blockcopolymeren durchgeführt.

6.4. Versuche zur Funktionalisierung von Polybutadien

6.4.1. Versuche zur Hydrophosphonierung der Vinyl Doppelbindung im PB

Versuch zur Darstellung von Polybutadienphosphonsäuredimethylester mit Di-tert-Butylperoxid

Der Versuch zur Darstellung von Polybutadienphosphonsäuredimethylester erfolgte in Anlehnung an die Literatur.^[76] Darin wird beschrieben, wie Vinylacetat mit Dimethylphosphit in Masse zu einem Phosphonester umgesetzt werden kann. Eine vergleichbare Reaktion mit Polybutadien ist nicht literaturbekannt. Die polymeranaloge Umsetzung musste in Lösung durchgeführt werden. Dafür wurde B_{36}^{86} in Toluol gelöst und die Mischung refluxiert. Mittels einer langen Kanüle wurde daraufhin eine Mischung aus Dimethylphosphit und Di-tert-Butylperoxid als Katalysator so zugegeben, dass sich die Spitze der Kanüle dabei unter der Oberfläche des refluxierenden Toluols befand. Nach Aufarbeitung konnte kein Produkt isoliert werden. Es wurde ausschließlich das Edukt Polybutadien zurückgewonnen. In Abbildung 25 ist die Reaktionsgleichung zum Versuch gezeigt.

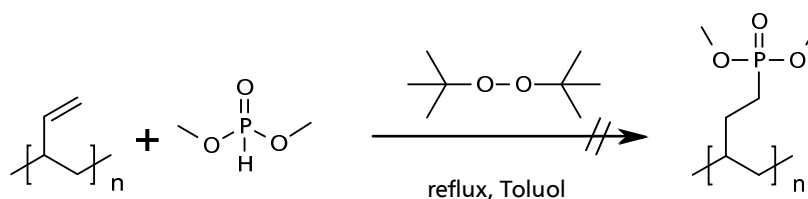


Abb. 25: Reaktionsgleichung zum Versuch zur Darstellung von Polybutadienphosphonsäuredimethylester.

Bei der Reaktion in Masse wurde das Phosphit vorgelegt und eine Mischung aus Vinylacetat und Di-*tert*-Butylperoxid zum auf 160 °C erhitzten Phosphit getropft.^[76] Hier wurde Toluol als Lösungsmittel benutzt, da es ein gängiges Lösungsmittel für radikalische Reaktionen ist, Polybutadien gut löst und seine Siedetemperatur über der Zersetzungstemperatur von Di-*tert*-Butylperoxid liegt. Die Reaktionsführung wurde invertiert, um eine radikalische Vernetzung des Polybutadiens zu vermeiden. Da diese Reaktion nicht zum Erfolg führte, wurde eine basisch katalysierte Variante versucht.

Versuch zur Darstellung von Polybutadienphosphonsäuredimethylester mit Kalium-*tert*-Butanolat

KNOCHEL beschreibt diverse Kalium-*tert*-Butanolat katalysierte Additionen von Phosphinen an Doppelbindungen^[75]. Eine polymeranaloge Reaktion mit Polybutadien ist hingegen nicht literaturbekannt. Für eine Umsetzung wurde B_{75}^{84} mit 20 mol% Kalium-*tert*-Butylat in THF gelöst und Dimethylphosphit in kleinen Portionen zugegeben. Nach Aufarbeitung konnte kein Produkt isoliert werden. Es wurde ausschließlich das Edukt Polybutadien zurückgewonnen. In Abbildung 26 ist die Reaktionsgleichung zum Versuch gezeigt:

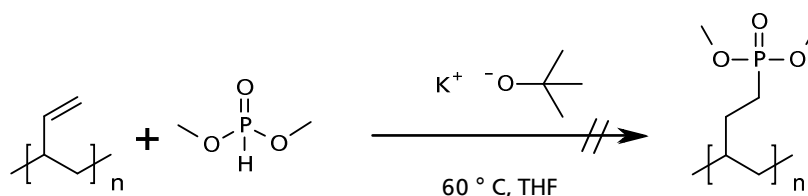


Abb. 26: Reaktionsgleichung zum Versuch zur Darstellung von Polybutadienphosphonsäuredimethylester.

Ein Grund für das Scheitern der Reaktion ist darin zu suchen, dass Polybutadien schlecht negative Ladungen stabilisieren kann. In der Literatur ist auffällig, dass kein unfunktionalisiertes α -Olefin als mögliches Edukt erwähnt wird.^[75] Es sind nur funktionalisierte Olefine beschrieben, die in der Lage sind, über ihre Funktionalität negative Ladungen zu stabilisieren. Werden die p_{KS}-Werte der an der Reaktion beteiligten Stoffe betrachtet, ergibt sich, dass Kalium-*tert*-Butanolat in der Lage ist, Dimethylphosphit zu deprotonieren. Wird weiterhin von einem Angriff des Phosphitanions auf die vinyliche Doppelbindung des Polybutadiens ausgegangen, müsste danach an der 2-Position des Polybutadiens eine negative Ladung stabilisiert werden können, um der Rückreaktion entgegen zu wirken, was bei Polybutadien nicht der Fall ist (Abbildung 27).

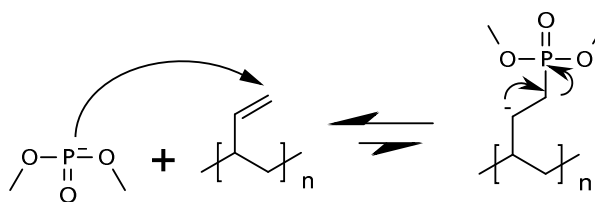


Abb. 27: Mechanistische Betrachtung zur basisch katalysierten Hydrophosphonierung.

Vor dem Hintergrund dieser Betrachtung ist eine Hydrophosphonierung mittels Basenkatalyse aussichtslos. Dieselben Gründe sind für ein Scheitern der radikalischen Variante anzunehmen, bei der ein Radikal an der gleichen Stelle stabilisiert werden müsste. Es wurden deshalb keine weiteren Versuche zur polymeranalogen Umsetzung von Polybutadien mit Phosphiten unternommen.

6.4.2. Versuch zur Epoxidierung der Vinyl Doppelbindung im PB

Nachdem die direkte Hydrophosphonierung von Polybutadien verworfen wurde, fanden die in Kapitel fünf erläuterten Umwege zur Einführung einer Phosphonsäuregruppe in Polybutadienen Anwendung. Dabei ist die Epoxidierung eine interessante Möglichkeit, Polybutadien zu funktionalisieren. In der Literatur ist die Epoxidierung von Polybutadien wohl bekannt.^{[102],[103]} Darin ist allerdings vorwiegend die Reaktion von sich in der Hauptkette befindenden Doppelbindungen mit klassischen Epoxidierungsmitteln beschrieben. Die Reaktion dieser Doppelbindungen ist aufgrund des höheren Substitutionsgrads bevorzugt.^[104]

Auch wenn in dieser Arbeit der Fokus auf der Funktionalisierung der vinyllischen Doppelbindungen liegt, wäre die Epoxidierung der 1,2-disubstituierten Doppelbindungen in Kauf zu nehmen. Dadurch würde sich allerdings das Risiko des Kettenabbaus bei weiteren polymeranalogen Umsetzungen zu Phosphorsäurederivaten erhöhen. Ein Kettenabbau wäre für Blockcopolymere verheerend. Deshalb muss in Folgereaktionen dem besonders Rechnung getragen werden. Gleichzeitig würde sich damit allerdings die Möglichkeit ergeben den Phosphonierungsgrad zu steigern. Vorerst war zu testen, ob ebenfalls die vinyllische Doppelbindung epoxidiert werden kann.

In Anlehnung an die Literatur^{[102],[103]} wurde in einem ersten Versuch eine Lösung von *meta*-Chlorperbenzoesäure (*m*-CPBA) vorgelegt und ein halbes Äquivalent B_{75}^{84} gelöst bei 0 °C zugegeben. Die Reaktionsmischung wurde bei RT für 16 h nachgerührt. Dadurch sollte die Reaktion der vinyllischen Doppelbindungen ermöglicht werden, die normalerweise langsamer reagieren als die höher substituierten.

In Abbildung 28 ist die Reaktionsgleichung zur Epoxidierung von Polybutadien gezeigt:

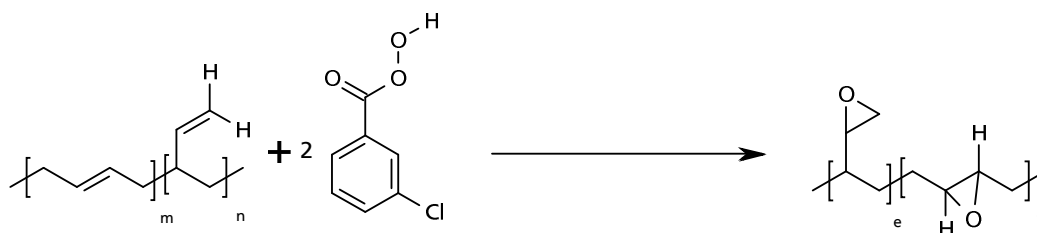


Abb. 28: Reaktionsgleichung zum Versuch zur Darstellung von Epoxypolybutadien.

Das ^1H -NMR-Spektrum des Produkts zeigt deutlich ein Signal bei 4,93 ppm mit hoher Intensität (Abbildung 29). Dieses Signal ist den endständigen Protonen an der vinylischen Doppelbindung zuzuordnen. Bei 2,89 und 2,61 ppm sind im Produktspektrum Signale zu erkennen, die den Protonen an einer epoxidierten 1,2-disubstituierten Doppelbindung zuzuordnen sind.^[103] Allerdings ist ebenfalls das Signal der 1,2-disubstituierten Doppelbindung bei 5,42 ppm deutlich im Spektrum vertreten. Aus den ^1H -NMR-Spektren des B_{75}^{84} und dem Produkt ergibt sich ein Epoxidierungsgrad für alle Doppelbindungen von 10 %. Im Produkt ist das Verhältnis von 1,2- zu 1,4-verknüpften Doppelbindungen 90 zu 10. Damit sind vorwiegend 1,2-disubstituierte Doppelbindungen epoxidiert worden. Da zudem der Epoxidierungsgrad für die Zwecke dieser Arbeit zu niedrig war, wurde eine andere Variante durchgeführt, um diesen zu erhöhen.

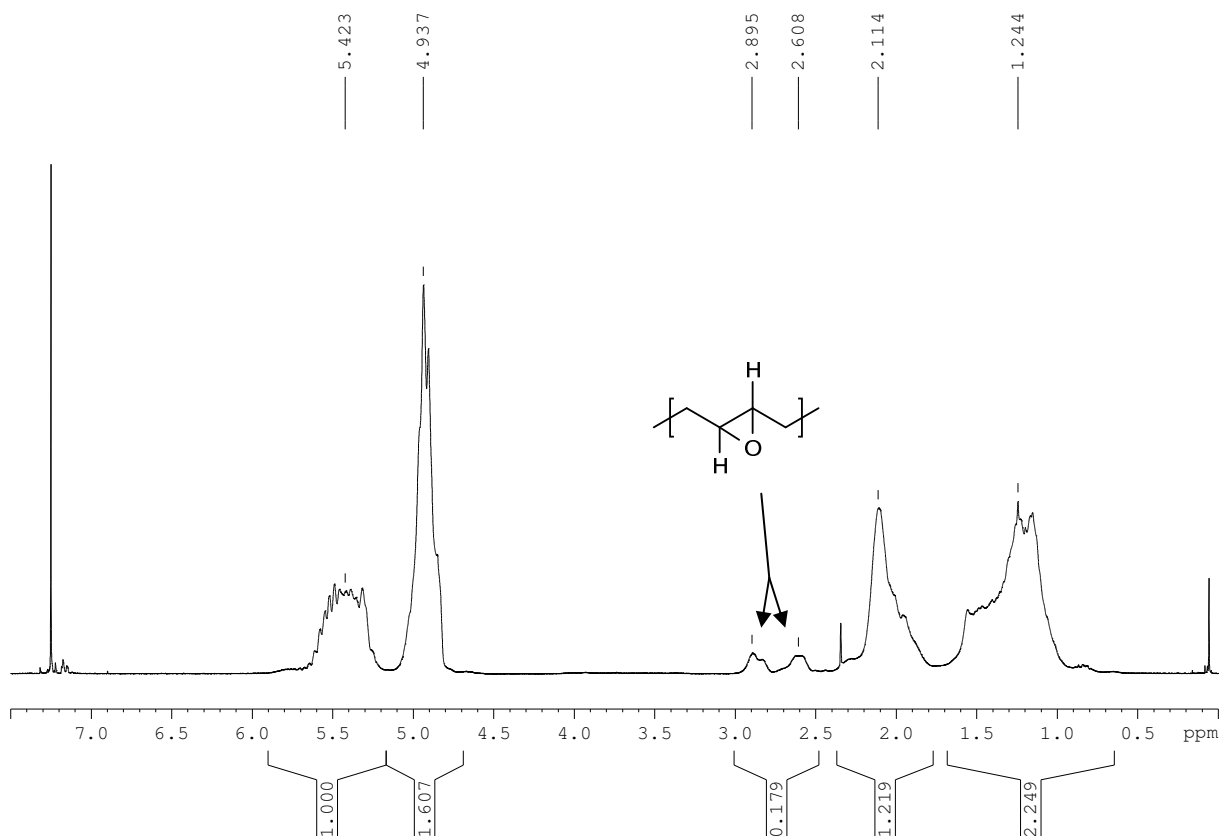


Abb. 29: ^1H -NMR-Spektrum zur Epoxidierung von Polybutadien; mit Signalen für eine epoxidierte 1-2-disubstituierte Doppelbindung im Bereich von 2,5 – 3,0 ppm.

Dafür wurde in einem weiteren Versuch Polybutadien B_{75}^{84} mit 2 Äquivalenten *m*-CPBA in Toluol gelöst und für 30 min refluxiert. Nach Aufarbeitung zeigte sich neben Resten von *m*CPBA ein analoges ^1H -NMR-Spektrum wie beim ersten Versuch. Deutlich sind Signale für

die Protonen an 1,2-disubstituierten und vinyllischen Doppelbindungen zu identifizieren. Ebenfalls zeigt sich das Signal, das den Protonen an einer epoxidierten 1,2-disubstituierten Doppelbindung zuzuordnen ist. Der Epoxidierungsgrad bezogen auf alle Doppelbindungen wird zu 23 % bestimmt. Das stellt im Vergleich zum ersten Versuch bei niedriger Temperatur einen deutlichen Zuwachs dar, ist aber als erster Schritt für eine weitergehende Funktionalisierung im Bezug auf diese Arbeit nicht akzeptabel. Da die Gefahr des Kettenabbaus mit der weiteren Verschärfung der Reaktionsbedingungen steigt, wurden jedoch keine weiteren Versuche zur Epoxidierung von Polybutadien mittels längerer Reaktionszeiten, höherer Temperaturen oder stärkerer Epoxidierungsmitteln unternommen.

6.4.3. Versuche zur Hydroborierung der Vinyldoppelbindung im PB

Eine weitere Möglichkeit, Polybutadien zu funktionalisieren, stellt die Hydroborierung dar. Gegenüber der Epoxidierung hat diese Methode den Vorteil, dass sie chemoselektiv für laterale Doppelbindungen ist und dazu bei der Hydroborierung das anti-MARKOVNIKOV Produkt erhalten wird. Die polymeranaloge Hydroborierung von Polybutadien ist bekannt.^[105] Außerdem wird über polymeranaloge Umsetzungen von vinyllischen Polyestern mit 9-Borabicyclo[3.3.1]nonan (9-BBN) berichtet.^[106] Bei der Hydroborierung besteht die Gefahr, dass die Polybutadienketten über die Doppelbindungen quervernetzt werden. Die Cyclisierung von 1,2-Polybutadien katalysiert durch eine Lewis-Säure ist bekannt.^[107] Eine intermolekulare Reaktion würde zu Vernetzungspunkten führen.

In Anlehnung an Literatur 81 und 82 wurde in einem ersten Versuch B_{75}^{84} in THF gelöst und bei RT 3 Äquivalente 9-BBN in THF möglichst schnell zugegeben. Da die Reaktion langsam verläuft, wurde die Reaktionsmischung für 16 h bei RT gerührt. Daraufhin wurde durch langsame Zugabe von Wasserstoffperoxid oxidativ aufgearbeitet. Es wurde ein in gängigen Lösungsmitteln unlösliches Produkt erhalten. Daraus lässt sich eine Quervernetzung des Polymers vermuten. In Abbildung 30 ist die Reaktionsgleichung zu der Reaktion exemplarisch dargestellt.

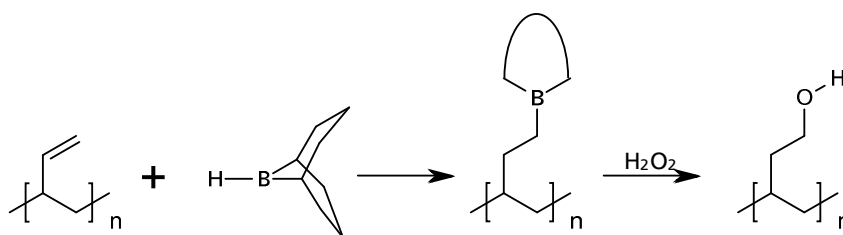


Abb. 30: Reaktionsgleichung zur Hydroborierung einer vinyllischen Doppelbindung im PB.

In einem zweiten Versuch wurde nur ein Äquivalent 9-BBN bezogen auf die Menge an B_{75}^{84} eingesetzt. Dadurch sollte verhindert werden, dass durch einen großen Überschuss an 9-BBN Nebenreaktionen auftreten. Als Produkt wird ein schwerlösliches, stark quellendes Polymer erhalten. Damit ist das Produkt unbrauchbar. Ein NMR-Spektrum des löslichen Anteils zeigt kein gewünschtes Produkt.

In einem dritten Versuch wurde B_{75}^{84} mit 0,9 Äquivalenten 9-BBN umgesetzt. Das entspricht einem Äquivalent 9-BBN bezogen auf die vinylischen Doppelbindungen in B_{75}^{84} . Somit sollte das Boran restlos mit den vinylischen Doppelbindungen reagieren und für Nebenreaktionen nicht zu Verfügung stehen. Als Produkt wurde allerdings ebenfalls ein unlösliches Polymer erhalten.

Wie bisher gezeigt, war es nicht möglich, B_{75}^{84} durch Hydroborierung zu funktionalisieren. Deshalb wurde in einem vierten Versuch B_{74}^{45} als Edukt mit niedrigerem Anteil an vinylischen Doppelbindungen eingesetzt. B_{74}^{45} wurde bei den oben genannten Bedingungen mit 2,5 Äquivalenten 9-BBN umgesetzt und eine oxidative Spaltung angeschlossen. Als Produkt wurde wie bisher ein unlösliches Polymer erhalten.

Eine Reduktion der vinylischen Doppelbindungen um ungefähr 50 % brachte keine Verbesserung. Um die vinylischen Doppelbindungen im Edukt weiter zu vermindern und entlang der Polymerkette annähernd zu separieren, wurde in einem fünften Versuch B_{72}^{10} als Edukt eingesetzt und mit 3 Äquivalenten 9-BBN bezogen auf die vinylischen Doppelbindungen umgesetzt. Nach oxidativer Spaltung und Aufarbeitung wurde, analog zu den vorigen Versuchen, ein unlösliches Produkt erhalten.

Unter der Annahme, dass die oxidative Spaltung mit Wasserstoffperoxid für die Unlöslichkeit der Produkte verantwortlich ist, wurde exemplarisch ein Versuch ohne oxidative Spaltung durchgeführt. Dabei wurde nach einer vermeintlichen Hydroborierung direkt wässrig aufgearbeitet. Dies brachte ebenfalls keinen Erfolg.

Wie oben gezeigt, führte bei der Hydroborierungsreaktion von Polybutadien weder eine Variation der Menge an 9-BBN, noch eine Variation der Menge an vinylischen Doppelbindungen im Eduktpolymer zu einem gewünschten Produkt. Es wurden deshalb keine weiteren Versuche zur Hydroborierung von Polybutadien unternommen.

6.5. Hydrosilylierung

In Kapitel fünf wurde gezeigt, dass neben der Möglichkeit, direkt die vinylische Doppelbindung zur Phosphonierung zu nutzen oder die Funktionalität zu wechseln und dann zu Phosphonieren, auch die Möglichkeit besteht, die laterale Doppelbindung mit einem Silylspacer umzusetzen. Der Spacer trägt eine funktionelle Gruppe, die zur Phosphonierung genutzt werden kann. Wie in den vorangegangenen Kapiteln gezeigt wurde, sind direkte Phosphonierung sowie Epoxidierung und Hydroborierung von Polybutadien nicht in gewünschter Form zu realisieren. Die Hydrosilylierung von Polybutadienen zum Zweck der Verzweigung über Hydrosilan-endfunktionalisierte Oligobutadiene ist literaturbekannt.^[94] Außerdem ist es möglich, mittels Hydrosilylierung von Polybutadienen mit einfachen Hydrosilanen ein unverzweigtes Produkt zu erhalten.^[108] Die Einführung eines Spacers an der Seitenkette, der Heteroatome im Produkt einführt, birgt zwar das Risiko von chemischer Instabilität im Produktpolymer. Aufgrund der Stabilität von Kohlenstoff-Silizium-Bindungen ist das Risiko in diesem Fall jedoch gering.^[109] In einer Modellreaktion mit Dimethylphenylsilan wurde die Hydrosilylierung an Polybutadien nachvollzogen.

6.5.1. Modellreaktion zur Hydrosilylierung von Polybutadien

Zur Hydrosilylierung von Polybutadien im Modellsystem wurde B_{75}^{84} mit Dimethylphenylsilan unter Platinkatalyse zur Reaktion gebracht (Abbildung 31).^[94] Die Menge an Silan entsprach 0,6 Äquivalenten an vinyllischen Doppelbindungen im Polybutadien. Dimethylphenylsilan wurde als Edukt für diese Testreaktion gewählt, da in einem ^1H -NMR-Spektrum des Produkts die aromatischen Signale der Phenylgruppe direkt ein Gelingen der Reaktion anzeigen. Zudem ist es kommerziell gut erhältlich und es sind keine Nebenreaktionen mit diesem Edukt zu erwarten.

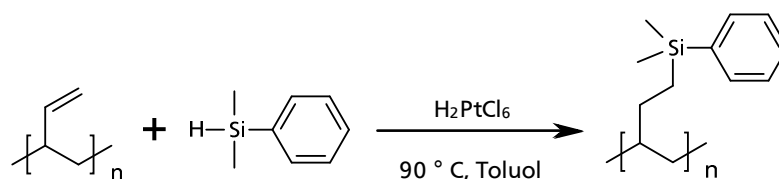


Abb. 31: Reaktionsgleichung zur Hydrosilylierung von Polybutadien mit Dimethylphenylsilan.

Als Platinquelle diente Hexachloroplatinat, das bei der Reaktionstemperatur zerfällt und fein verteiltes Platin(0) freisetzt, das wiederum die Hydrosilylierung katalysiert. Um den Katalysator aus der Reaktionsmischung zu entfernen, wurde nach beendeter Reaktion Aktivkohle zugegeben. Die Aktivkohle sollte die Agglomeration der Platinpartikel anregen und eine Filtration ermöglichen. Nach Filtration über neutralem Aluminiumoxid wurde ein schwarzes Produkt erhalten. Somit muss davon ausgegangen werden, dass Katalysatorreste im Polymer verblieben sind. Das ^1H -NMR-Spektrum des Produkts zeigt deutlich zwei Signale bei 7,49 und 7,33 ppm im aromatischen Bereich, die charakteristisch für eine Phenylgruppe sind. Das Spektrum zeigt weiterhin die erwarteten Signale des Polybutadiens mit verminderter Intensität bei den Signalen für die Protonen an der vinyllischen Doppelbindung. Weitere signifikante Signale im Spektrum sind ein Singulett bei 0,24 ppm für die Protonen der Methylgruppen am Siliziumatom. Weiterhin ist bei 0,67 ppm das Signal für die Protonen an dem Kohlenstoff zu identifizieren, der im Edukt an der vinyllischen Doppelbindung unsubstituiert vorlag und im Produkt nun mit dem Siliziumatom verknüpft ist. Die Signale sind breit und Aufspaltungen sind nicht identifizierbar. Das ^1H -NMR-Spektrum zeigt, dass im Produkt noch 58 % vinyllische Doppelbindungen vorhanden sind. Damit sind 30 % der vinyllischen Doppelbindungen hydrosilyliert worden. Das bedeutet, dass in dieser Testreaktion nur 50 % des eingesetzten Silans reagiert haben. Um nachzuweisen, dass die Hydrosilylierung am Polybutadien funktioniert, ist ein vollständiger Umsatz nicht nötig. Da eine zielführende Hydrosilylierung mit einem anderen Silan durchgeführt werden muss, wurden für dieses System keine weiteren Versuche zur Erhöhung des Umsatzes durchgeführt. Abbildung 32 zeigt das ^1H -NMR-Spektrum des Produkts.

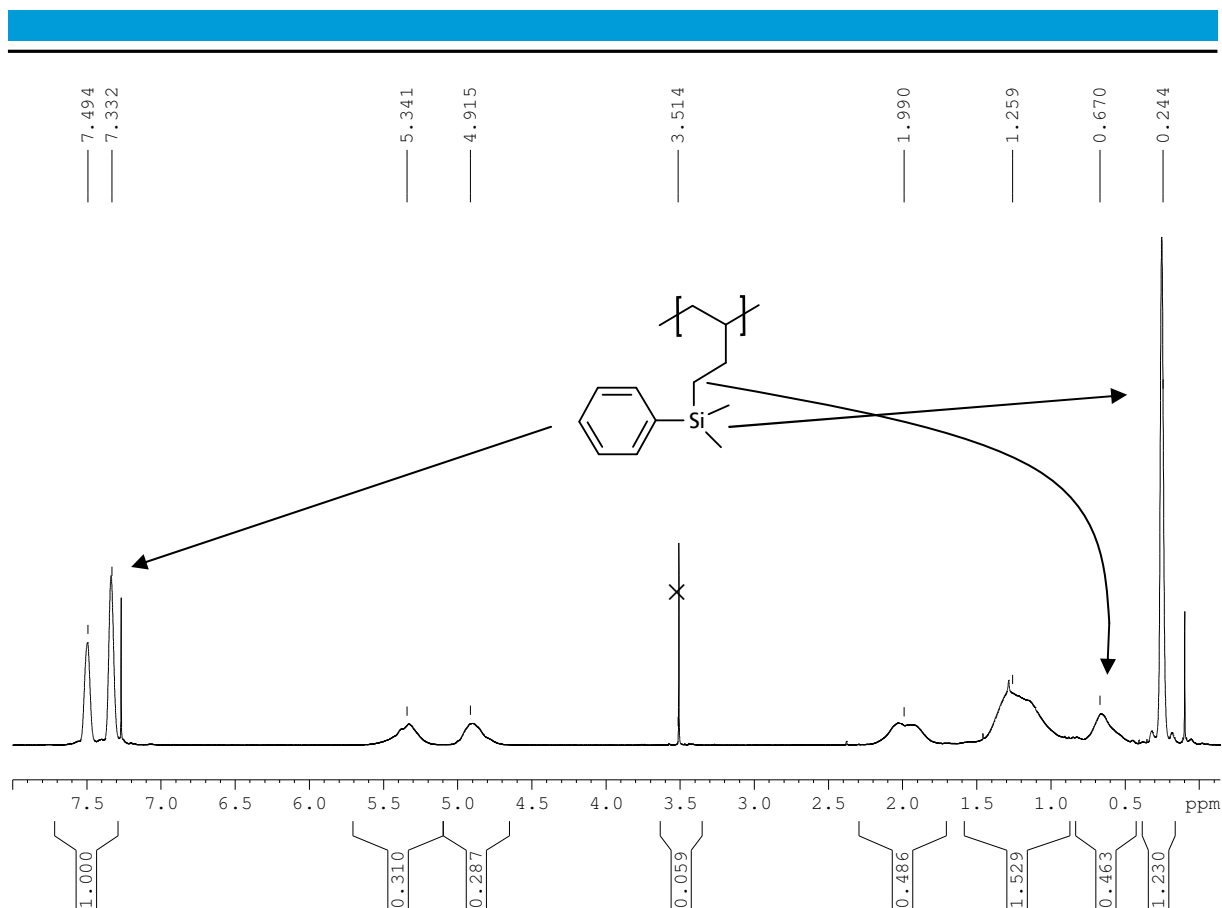


Abb. 32: ^1H -NMR-Spektrum des Produkts nach der Hydrosilylierung von Polybutadien mit Dimethylphenylsilan; im Bereich von 7,4 ppm zeigen sich die Signale für die aromatischen Protonen.

6.5.2. Versuche zur Reaktion von Chlormethylsilan mit Polybutadienen

Wie in Kapitel 6.5.1. gezeigt, ist die Hydrosilylierung von Polybutadienen mit Monosilanen an der vinylischen Doppelbindung möglich. In oben beschriebener Testreaktion kam ein Silan zum Einsatz, das keine weitere Funktionalität neben der Si-H-Bindung trug. Der Focus war hier eher auf die Detektierbarkeit des Silans gerichtet gewesen. In Kapitel fünf ist erklärt, dass der Hydrosilylierung eine Phosphonierung folgen muss, um einen geeigneten Haftvermittler zu erhalten. Deshalb muss das eingesetzte Silan eine zweite funktionelle Gruppe beinhalten, die einerseits die Hydrosilylierung nicht beeinträchtigt und andererseits nach der Hydrosilylierungsreaktion erhalten bleibt. Aus der Literatur ist der Einsatz von Chlорhydrosilanen bekannt.^{[110],[111]} Ihre Silizium-Wasserstoffbindung kann in einem Hydrosilylierungsschritt unter Erhalt der Silizium-Chlor-Bindung eingesetzt werden. Die Silizium-Chlorbindung kann anschließend durch die hohe Affinität des Siliziums zum Sauerstoff leicht mit Alkoholen umgesetzt werden.

Zur Untersuchung dieses Sachverhalts in Bezug auf Polybutadiene wurde in einem ersten Versuch B_{75}^{84} zuerst mit Chlорdimethylsilan hydrosilyliert. Aufgrund der Hydrolyseempfindlichkeit der Si-Cl-Bindung wurde auf eine Abtrennung des Katalysators und eine Aufreinigung des Produkts nach der Hydrosilylierung verzichtet. Es erfolgte vielmehr eine direkte Umsetzung mit Natriummethanolat (Abbildung 33).

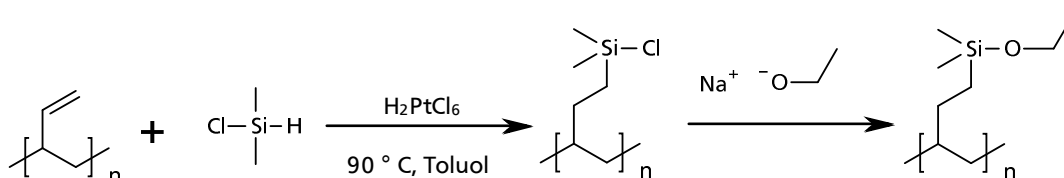


Abb. 33: Reaktionsgleichung zur Hydrosilylierung mit Chlormethylsilan und direkter Umsetzung mit Natriumethanolat.

Das ^1H -NMR-Spektrum des Produkts zeigt die erwarteten Signale für die Protonen im Polybutadien mit einem sehr schwachen Signal für die Protonen an der vinylischen Doppelbindung im Vergleich zum Eduktspektrum bei 4,93 ppm. Daraus lässt sich schließen, dass die polymeranaloge Hydrosilylierung nahezu quantitativ erfolgt ist. Bei 0,47 und 0,05 ppm sind die Signale für die Protonen, die sich an den Kohlenstoffen benachbart zum Siliziumatom befinden, zu erkennen. Bei 3,43 ppm erscheint ein schwaches Signal für die CH_2 -Gruppe der Ethoxygruppe des Produkts. Die Signale der dazugehörigen Methylprotonen liegen unter den Signalen des Polymerrückgrats. Deren schwache Intensität zeigt, dass ca. 10 % der Si-Cl-Einheiten mit Natriumethanolat reagiert haben. Die Signale sind breit und Aufspaltungen sind nicht identifizierbar.

Nachdem in einem ersten Versuch gezeigt werden konnte, dass eine Umsetzung von Polybutadien mit Chlordimethylsilan und eine Weiterreaktion mit Alkoholaten in-situ prinzipiell möglich ist, wurde versucht, in einer analogen Variante an Stelle des Ethanolats (2-Hydroxy)ethylphosphonat basenkatalysiert im Polybutadien über den Zwischenschritt der Hydrosilylierung einzuführen. Auch wenn der Versuch nicht zu einem Phosphonsäurederivat führt, stellt die Variante eine Möglichkeit dar, ein Phosphorderivat im Polybutadien einzuführen.

Dafür wurde analog zu oben beschriebenem Versuch, B_{75}^{84} mit Chlordimethylsilan zur Reaktion gebracht und anschließend mit (2-Hydroxy)ethylphosphonat umgesetzt (Abbildung 34).

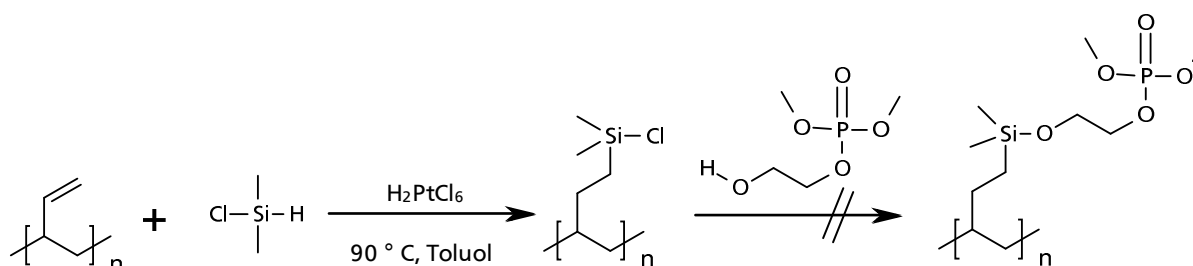


Abb. 34: Reaktionsgleichung zur Hydrosilylierung mit Chlormethylsilan und direkter Umsetzung mit (2-Hydroxy)ethylphosphonat.

Als Produkt wurde ein dunkelgrauer Niederschlag erhalten, der nach Trocknung unlöslich in allen gängigen Lösungsmitteln war. Damit war eine NMR-Untersuchung nicht möglich. Es wird angenommen, dass nach der Hydrosilylierung das funktionalisierte Polybutadien durch Umesterung des (2-Hydroxy)ethylphosphonats über 1,2-Dihydroxyethylgruppen quervernetzt

wurde. Damit musste, wie in Kapitel vier beschrieben, eine Variante gefunden werden, die Phosphoratome direkt über eine Phosphor-Kohlenstoffbindung mit Polybutadien verknüpft.

6.5.3. Reaktion von Dimethyl(chlormethyl)silan mit Polybutadienen

In den beiden vorangegangenen Kapiteln wurde gezeigt, dass die gezielte Hydrosilylierung von Polybutadien mit Monohydrosilanen möglich ist. Weiterhin wurde gezeigt, dass die Anknüpfung eines Phosphorsäurederivats mittels einer Si-O-Bindung an das Polybutadien nicht zielführend war. Um anstelle eines Phosphorsäurederivats ein Phosphonsäurederivat nach einer Hydrosilylierung an Polybutadien anzubinden, ist es sinnvoll, auch das Silan zu wechseln. Anstelle einer Si-Cl-Bindung als Funktionalität ist eine C-Cl-Bindung interessant. Diese kann in einer ARBUZOV-Reaktion in einen Phosphonsäureester überführt werden. Ein weiterer Vorteil der Hydrosilylierung mit einem Halogenalkylsilan ist die Möglichkeit, das Produkt nach der Hydrosilylierungsreaktion ohne Inertbedingungen aufzureinigen zu können. In der Klasse der Silane, die eine Si-H- und eine C-Cl-Bindung aufweisen, ist (Chlormethyl)-dimethylsilan kommerziell verfügbar. Deshalb wurde es zur Hydrosilylierung von Polybutadien eingesetzt.

Für zielgerichtete Darstellungen wurde analog zu Kapitel 6.5.1 Polybutadien mit Dimethyl(chlormethyl)silan unter Platinkatalyse zur Reaktion gebracht (Abbildung 35).

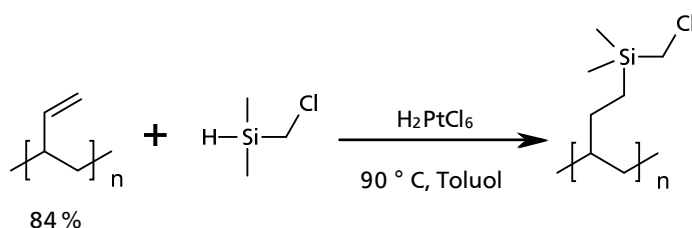


Abb. 35: Reaktionsgleichung zur Darstellung von $B_{75}^{84}Si^{99}$.

In einem ersten Versuch kam B_{75}^{84} zum Einsatz. Die Menge des eingesetzten Silans entsprach 1,1 Äquivalenten an vinylischen Doppelbindungen im Polybutadien. Nach Aufreinigung durch Filtration über neutralem Aluminiumoxid wurde ein schwarzes Produkt erhalten. Daraus lässt sich schließen, dass Platinreste im Produkt verblieben sind. Zur Entfernung des fein verteilten Platins wurde versucht, das Produkt in Toluol gelöst durch Zugabe von einer gesättigten wässrigen Zitronensäurelösung zu reinigen. Unter heftigem Rühren für 96 h wurden die beiden Phasen vermischt. Zitronensäure ist in der Lage, Metalle zu methanollöslichen Verbindungen zu komplexieren. So sollte es möglich sein, die Platinreste durch Fällung des Polymers in Methanol abzutrennen. Diese Vorgehensweise war allerdings nicht erfolgreich. Trotz der langen Komplexierungszeit wurde nach Fällung des Polymers in Methanol ein dunkelgraues Produkt erhalten. Ein effektiverer Ligand für Platin ist *N,N*-Diethylphenylazothioformamid, das dazu verwendet wird, Katalysatorreste aus Reaktionsmischungen zu entfernen.^{[112],[113]} Der Ligand ist kristallin und rot gefärbt, während der Platinkomplex grün und in Methanol löslich ist. Der Ligand ist nicht kommerziell erhältlich, war aber im Arbeitskreis vorhanden. Zu einer Lösung aus $B_{75}^{84}Si^{99}$ in THF wurden 5 mol-% des Liganden gegeben und die Mischung für 24 h gerührt. Es trat keine Grünfärbung auf und nach Fällung

des Polymers blieb ein dunkelgraues Produkt zurück. Eine Variation des Lösungsmittels zu Chloroform und eine erhöhte Temperatur von 50 °C brachten keinen Erfolg. Da es nicht möglich war, die Katalysatorreste vollständig aus dem Polymer zu extrahieren, wurde in nachfolgenden Ansätzen versucht, ob eine geringere Menge Hexachloroplatinat ausreichend ist, um die Reaktion zu katalysieren. Somit sollten weniger Katalysatorreste in den Produkten verbleiben.

Das ^1H -NMR-Spektrum des Produkts zeigt die für Polybutadien üblichen Signale. Die Signale der Protonen an der vinyischen Doppelbindung sind vollständig verschwunden. Daraus ergibt sich eine quantitative Hydrosilylierung der vinyischen Doppelbindungen. Zusätzlich ist deutlich ein Singulett bei 2,77 ppm zu erkennen, das durch die Protonen am Kohlenstoff zwischen Silizium- und Chloratom verursacht wird. Das Signal für die Protonen der Methylgruppen am Silizium zeigt sich erwartungsgemäß bei 0,09 ppm. Auch das Signal der Protonen an dem Kohlenstoffatom, dass das Siliziumatom mit der Polymerkette verbindet, ist bei 0,55 ppm zu erkennen. Ein Peakflächenvergleich der Signale für die 1,2-disubstituierten Doppelbindungen zeigt, dass nur die vinyischen Doppelbindungen des Polybutadiens hydrosilyliert wurden. In Abbildung 36 ist das ^1H -NMR-Spektrum des Produkts gezeigt.

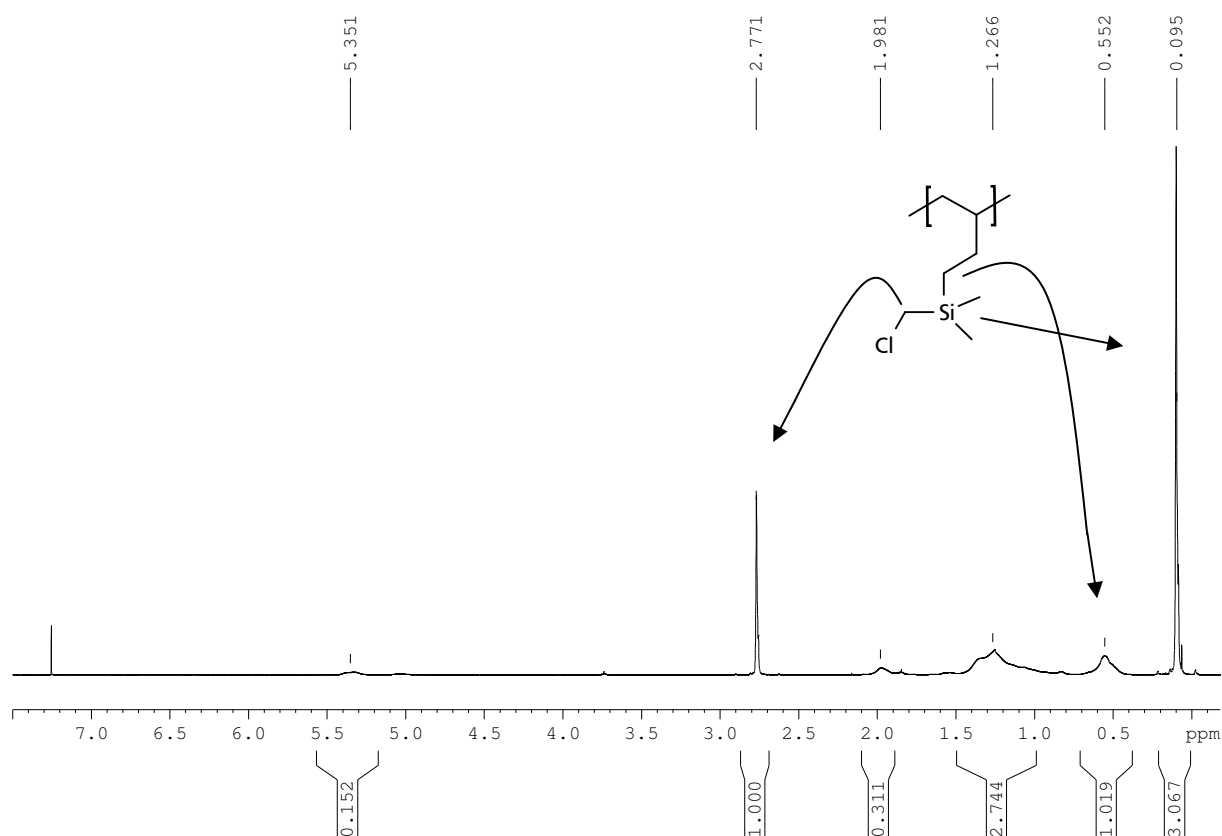


Abb. 36: ^1H -NMR-Spektrum zu $B_{75}^{84}\text{Si}_{3}^{99}$; quantitative Hydrosilylierung der vinyischen Doppelbindungen des Polybutadiens durch Reaktion mit 1,1 Äquivalenten Dimehtyl(chlormethyl)silan.

Eine DSC-Untersuchung ergibt eine Glasstufe bei 3 °C für das Produkt. Durch die Einführung großer Substituenten sinkt die Kettensegmentbeweglichkeit. Das ist hier der Fall und deshalb steigt die Glasstemperatur im Vergleich zum Polybutadien. Auch das Wegfallen der vinyischen Doppelbindungen trägt zur Erhöhung der Glasstemperatur bei.

In einem zweiten Versuch wurde getestet, ob durch einen Überschuss an Silan auch die 1,2-disubstituierten Doppelbindungen funktionalisiert werden können. Dafür wurde ein Polybutadien verwendet, das einen höheren Anteil 1,2-disubstituierte Doppelbindungen aufweist. Gleichzeitig wurde überprüft, ob der Anteil am Hydrosilylierungskatalysator verringert werden kann.

Dazu wurde B_{74}^{45} mit 1,6 Äquivalenten (Chlormethyl)dimethylsilan mittels Platinkatalyse zur Reaktion gebracht. Im Vergleich dazu wurde die Menge an Hexachloroplatinat auf 1 mol-% verringert. Sein ^1H -NMR-Spektrum gleicht dem in Abbildung 36 und zeigt, dass trotz des Überschusses an Silan die 1,2-disubstituierten Doppelbindungen des Polybutadiens nicht hydrosilyliert wurden.

6.5.4. Reaktion von Dimethyl(chlormethyl)silan mit *SB*-Polymeren

In Kapitel 6.5.3. wird beschrieben, dass die Hydrosilylierungsreaktion am Polybutadien spezifisch für die vinylische Doppelbindung ist. Polystyrol ist bei den Bedingungen einer Hydrosilylierung inert. Damit sollte die blockspezifische Funktionalisierung des Polybutadienblocks in *SB*-Polymeren möglich sein.

Zur blockspezifischen Funktionalisierung wurden die Poly(styrol-*b*-butadien)-Copolymere mit 1,1 Äquivalenten (Chlormethyl)dimethylsilan platinkatalysiert zur Reaktion gebracht (Abbildung 37).

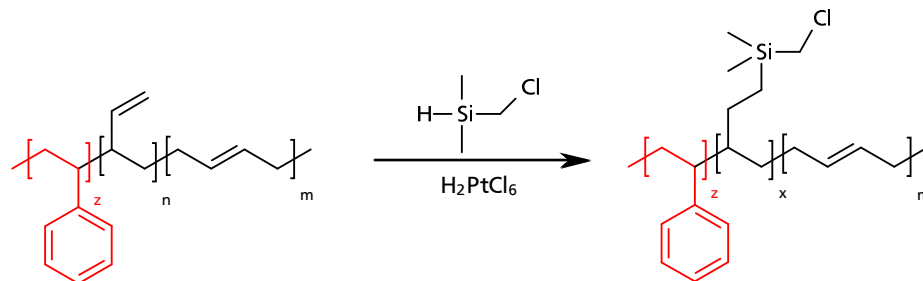


Abb. 37: Reaktionsgleichung zu Hydrosilylierung von Polystyrolpolybutadienblockcopolymeren.

Die Ergebnisse zur Hydrosilylierung der *SB*-Polymere sind in Tabelle 4 gezeigt.

Tab. 4: Ergebnisse zur Hydrosilylierung der *SB*-Polymere

Nr.	Bezeichnung	M_n (Pro.) in kg/mol	PDI (Pro.)	M_n (Ed.) in kg/mol	PDI (Ed.)	DS (silyl.) in %
1	$S_{64}B_{53}^{85}Si^{99}$	137	1,01	117	1,01	99
2	$S_{71}B_{10}^{44}Si^{99}$	77	1,01	81	1,01	99

Aus den GPC-Untersuchungen sind vor allem die PDIs interessant. Sie haben sich im Vergleich zu den Edukten nicht verändert. Damit kann gezeigt werden, dass während der polymeranalogen Reaktionen kein Kettenabbau und keine Vernetzung stattgefunden hat. Die Erhöhung des Molekulargewichts beim ersten Versuch ergibt sich durch die zusätzliche Masse der Silangruppen. Beim zweiten Versuch ist der Polybutadienblock kürzer und aufgrund der wenigen 1,2-Einheiten geringer substituiert. Deshalb erscheint die Molmasse im Vergleich zum Wert des Edukts gleich. Die Differenz der Werte liegt im Rahmen des Messfehlers.

Eine DSC-Untersuchung des ersten Produkts zeigt deutlich die Glasstufe für den Polystyrolteil bei 104 °C. Eine zweite Glasstufe liegt bei 18 °C. Sie ist dem funktionalisierten Polybutadienblock zuzuordnen. Im Vergleich zum reinen Polybutadienblock im Edukt liegt die Glasstufe im Produkt 38 K höher. Dies ist durch die Einführung der Substituenten erklärbar. ^1H -NMR-Spektren für die Produkte zeigen die erwarteten Signale. Die Signale der Protonen an der vinylischen Doppelbindung sind vollständig verschwunden. Daraus ergibt sich eine quantitative Hydrosilylierung der vinylischen Doppelbindungen. Bei 2,78 ppm ist das charakteristische Singulett für die Protonen zwischen Silizium und Chloratom zu identifizieren. Abbildung 38 zeigt exemplarisch das ^1H -NMR-Spektrum von $S_{64}B_{53}^{85}\text{Si}^{99}$.

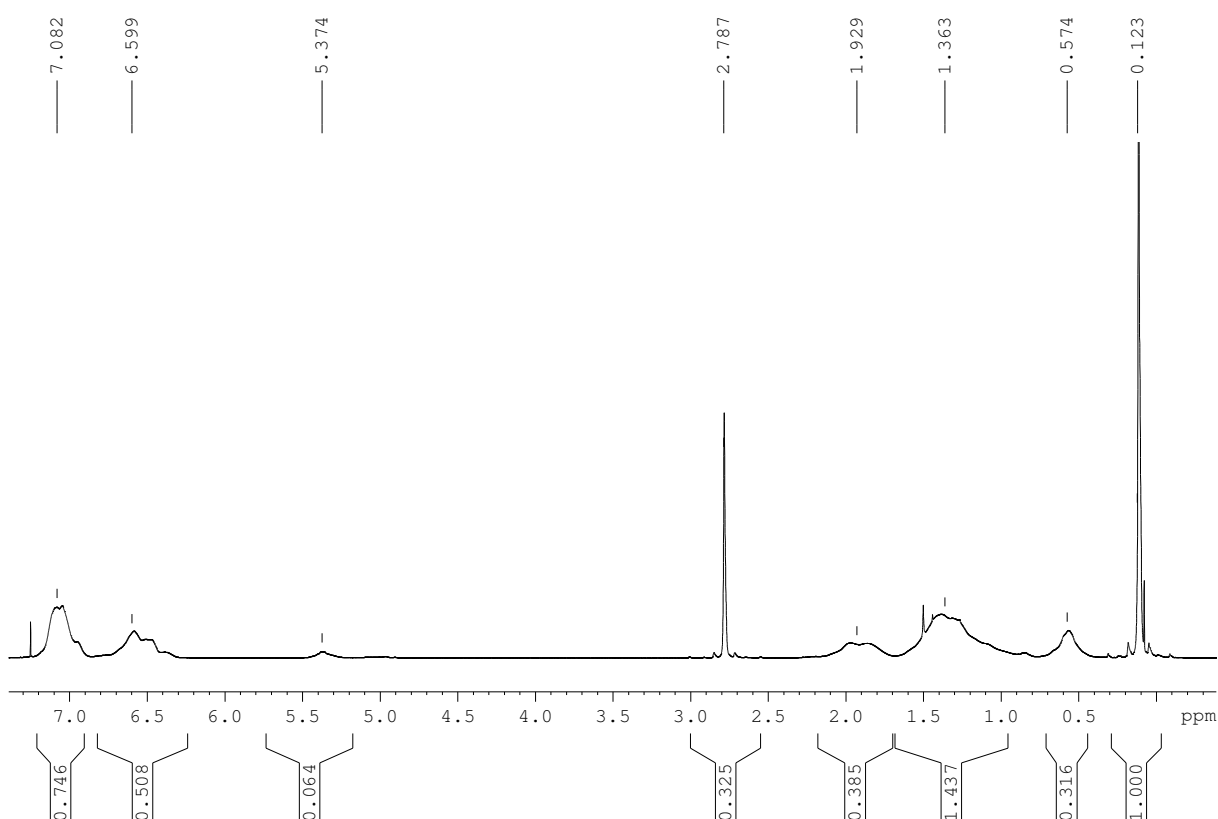


Abb. 38: ^1H -NMR-Spektrum zu $S_{64}B_{53}^{85}\text{Si}^{99}$; quantitative Hydrosilylierung der vinylischen Doppelbindungen des Polybutadienblocks.

Neben GPC, NMR und DSC wurde ein IR-Spektrum des ersten Produkts aufgenommen. Das IR-Spektrum ist in Abbildung 39 gezeigt.

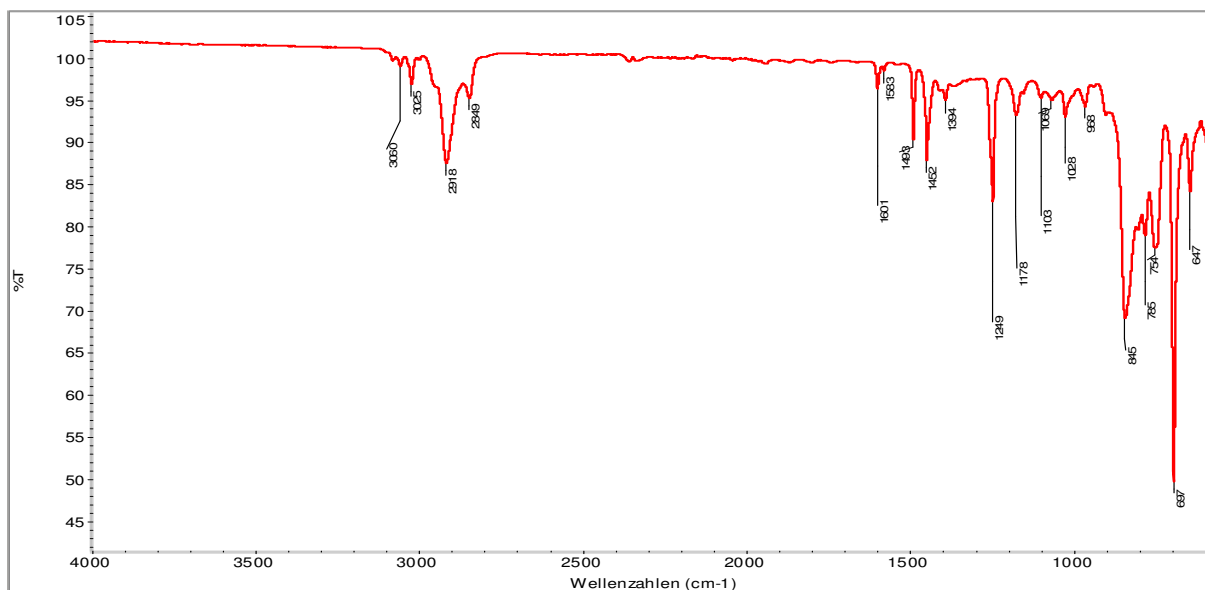


Abb. 39: IR-Spektrum zu $S_{64}B_{53}^{85}Si^{99}$; die Bande bei 1249 cm^{-1} zeigt die Deformationsschwingung der Methylgruppen am Siliziumatom.

Im IR-Spektrum sind deutlich die aromatischen (C-H)-Valenzschwingungen für die Aromaten des Polystyrols bei 3025 cm^{-1} , sowie die aliphatischen (C-H)-Valenzschwingungen für das Polymerrückgrat und Anteile des Polybutadiens bei 2918 und 2849 cm^{-1} zu erkennen. Eine Bande bei 1601 cm^{-1} zeigt die aromatischen Gerüstschwingungen. Im Bereich von $1600 - 1300\text{ cm}^{-1}$ sind die für Aromaten typischen (C=C)-Valenzschwingungen zu identifizieren. In dem Bereich liegt ebenfalls das Signal für die 1,2-disubstituierten Doppelbindung des Polybutadiens. Bei 1249 cm^{-1} ist die Deformationsschwingung der Methylgruppen am Siliziumatom zu erkennen, bei 845 cm^{-1} liegt das Signal der Pendelschwingung der Methylgruppen am Siliziumatom.^[114] Bei 697 cm^{-1} liegt das Signal für die Ringdeformationsschwingung der monosubstituierten Benzolringe des Polystyrols.

Darstellung von $S_{91} - \text{ran} - B_{09}^{85}Si^{99}$

Zur Darstellung von $S_{91} - \text{ran} - B_{09}^{85}Si^{99}$ wurde (Chlormethyl)dimethylsilan an die vinyllischen Doppelbindungen von $S_{91} - \text{ran} - B_{09}^{85}$ angeknüpft. Bezogen auf die vinyllischen Doppelbindungen im Butadienanteil kamen 1,1 Äquivalente des Silans zum Einsatz. Eine GPC-Untersuchung ergibt ein M_n von 36 kg/mol bei einem PDI von 1,16. Im Vergleich zu dem Eduktpolymer hat der M_n leicht zugenommen, was auf die polymeranaloge Reaktion zurückzuführen ist. Der PDI hat sich nicht verändert. Somit ist eine ungewollte Veränderung des Polymerrückgrats auszuschließen. Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum zeigt die erwarteten Signale. Das breite Signal im Bereich von $5,70 - 4,85\text{ ppm}$ hat deutlich an Intensität verloren. Für die Protonen benachbart zum Cl-Atom erscheint hier nicht ein Singulett, sondern mehrere Signale im Bereich von $2,80 - 2,45\text{ ppm}$. Dies ist auf die statistische Verteilung der Gruppen im Polymer zurückzuführen. Aufgrund der überlagernden Signale ist es nicht möglich, den Hydrosilylierungsgrad aus dem $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum genau zu bestimmen. Nach einer vergleichenden Abschätzung der Peakflächen in Edukt- und Produktspektrum und ausgehend von den Erfahrungen der vorherigen Versuche wird eine quantitative Hydrosilylierung der vinyllischen Doppelbindungen angenommen.

6.5.5. Reaktion von Dimethyl(chlormethyl)silan mit *BB*-Polymeren

Die Hydrosilylierung von Polybutadien findet spezifisch an der vinylischen Doppelbindung im Polymer statt. Damit ist es möglich, ein Blockcopolymer aus zwei Polybutadienblöcken zu funktionalisieren. Eine blockreine Funktionalisierung wäre wünschenswert, ist aber wohl trotzdem nicht realisierbar, da experimentell maximal 92 % 1,4-Verknüpfung im Polybutadien erhalten werden kann. Daraus folgt, dass bei einer Hydrosilylierung ein Blockcopolymer mit einem hoch funktionalisierten und einem wenig funktionalisierten Block erhalten wird. Ein solches Blockcopolymer könnte als Haftvermittler zwischen einem polybutadienbasiertem Gummi und einer Metalloberfläche interessant sein. Es wurden deshalb zwei *BB*-Polymere zur Darstellung solcher potentieller Haftvermittler vorfunktionalisiert.

Zur Hydrosilylierung von Poly(butadien-*b*-butadien)-Copolymeren wurden diese mit jeweils 0,8 Äquivalenten (Chlormethyl)dimethylsilan platinkatalysiert umgesetzt (Abbildung 40). Die Menge an Silan wurde verringert, um das Verhältnis der Hydrosilylierungen zu Gunsten des Blocks mit hohem vinylischen Anteils an Doppelbindungen zu erhöhen. Wird das Silan im Unterschuss eingesetzt, sollten in beiden Blöcken etwas weniger Doppelbindungen reagieren. Damit werden die „Fehlstellen“ im Block mit maximal 1,2-disubstituierten Doppelbindungen minimiert.

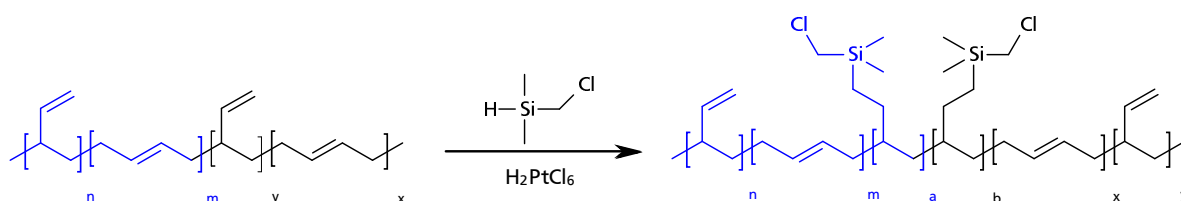


Abb. 40: Reaktionsgleichung zur Darstellung von *BBSi*-Polymeren.

Tabelle 5 zeigt die Ergebnisse zu den Hydrosilylierungen der *BB*-Polymere. Wie erwartet verändert sich das Verhältnis der vinylischen zu den 1,2-disubstituierten Doppelbindungen zu Gunsten der 1,2-Disubstituierten.

Tab. 5: Ergebnisse zur Hydrosilylierung der *BB*-Polymere

Nr.	Bezeichnung	Anteil der vinylischen Doppelbindungen im Produkt in %	Anteil der vinylischen Doppelbindungen im Edukt in %	DS (silyl.) in %
1	$B_{105}^{08} B_{105}^{85} Si^{53}$	30	64	53
2	$B_{34}^{08} B_{34}^{50} Si^{44}$	19	34	44

¹H-NMR-Spektren der Produkte zeigen das erwartete Singulett bei ca. 2,8 ppm für die CH₂-Cl-Gruppe. Im Bereich um 4,9 ppm ist das Signal für die lateralen Protonen an der vinylischen Doppelbindung zu identifizieren. Der Anteil an vinylischen Doppelbindungen und der Hydrosilylierungsgrad wurde bezogen auf das komplette Polymer bestimmt. Der Einsatz der

Silankomponente im Unterschuss führte hier analog zur Testreaktion zu einem verminderten Hydrosilylierungsgrad.

Im Vergleich zur Testreaktion wurde der Trend bestätigt, dass ein Einsatz des Silans im Unterschuss zu einem verminderten Hydrosilylierungsgrad führt. Die erhaltenen Produkte wurden in ARBUZOV-Reaktionen umgesetzt, um prinzipiell testen zu können, ob eine haftvermittelnde Wirkung zwischen Metall und polybutadienbasierter Matrix erzielt werden kann.

6.6. Hydrierungen

6.6.1. Hydrierung von *BSi*-Polymeren

In Kapitel 5.5. wird die erfolgreiche Hydrosilylierung der vinylischen Doppelbindungen des Polybutadiens gezeigt. Die 1,2-disubstituierten Doppelbindungen des Polybutadiens gehen keine Hydrosilylierungsreaktion ein und liegen in den Produkten unverändert vor. Mit diesen Doppelbindungen sind prinzipiell verschiedene Reaktionen denkbar, zum Beispiel eine weitere Funktionalisierung oder eine gezielte Vernetzung. Ziel ist die Generierung einer Phosphonestergruppe über die ins Polymer eingeführte Chlorfunktionalität am Silan. Dabei stellen die nicht substituierten Doppelbindungen eher eine potenzielle Angriffsstelle für unerwünschte Nebenreaktionen, wie zum Beispiel Vernetzungsreaktionen, dar. Die polymeranaloge Phosphogenierung ist nicht literaturbekannt. Deshalb wurden für die Untersuchung dieser Reaktion an zwei durch Hydrosilylierung funktionalisierten Polybutadienen die nicht substituierten Doppelbindungen hydriert, um Nebenreaktionen auszuschließen.

Zur Darstellung von hydrierten *BSi*-Polymeren wurde ein Standardverfahren^[115] verwendet. Dabei werden Doppelbindungen mit einer Mischung aus Platin und Palladium auf Kohle, bzw. Platin auf Kohle in einem Autoklaven hydriert. Die Reaktionsgleichung zu dem Versuch ist in Abbildung 41 gezeigt.

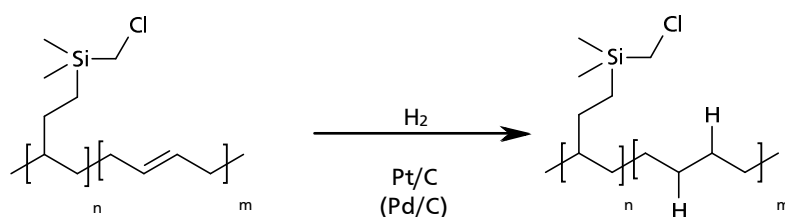


Abb. 41: Reaktionsgleichung zur Hydrierung von *BSi*-Polymeren.

Nach Aufarbeitung mittels Filtration über neutralem Aluminiumoxid wurden graue Produkte erhalten. Die Ergebnisse zu den einzelnen Versuchen sind in Tabelle 6 gezeigt.

Tab. 6: Ergebnisse zur Hydrierung von *B**Si*-Polymeren

Nr.	Polymer	M _n in kg/mol	PDI	DS (hyd.) in %	Ausbeute in %
1	$B_{75}^{84}H^{99}Si^{99}$	93	1,01	99	66
2	$B_{74}^{45}H^{99}Si^{99}$	90	1,01	99	60

¹H-NMR-Spektren der Produkte zeigen keinerlei Signale im Bereich um 5 ppm. Somit konnten offenbar alle Doppelbindungen hydriert werden. Die erwarteten charakteristischen Signale für die Protonen benachbart zum Silizium sind deutlich zu identifizieren. Die stark verminderten Ausbeuten sind auf Verluste bei der Überführung aus dem Autoklaven und der Aufreinigung zurückzuführen. Es waren mehrere Filtrationen über neutralem Aluminiumoxid zur Aufreinigung nötig. Die graue Färbung der Produkte ist auf Katalysatorreste aus den vorhergegangenen Hydrosilylierungsreaktionen zurückzuführen. In Abbildung 42 ist exemplarisch das ¹H-NMR-Spektrum von $B_{74}^{45}H^{99}Si^{99}$ gezeigt.

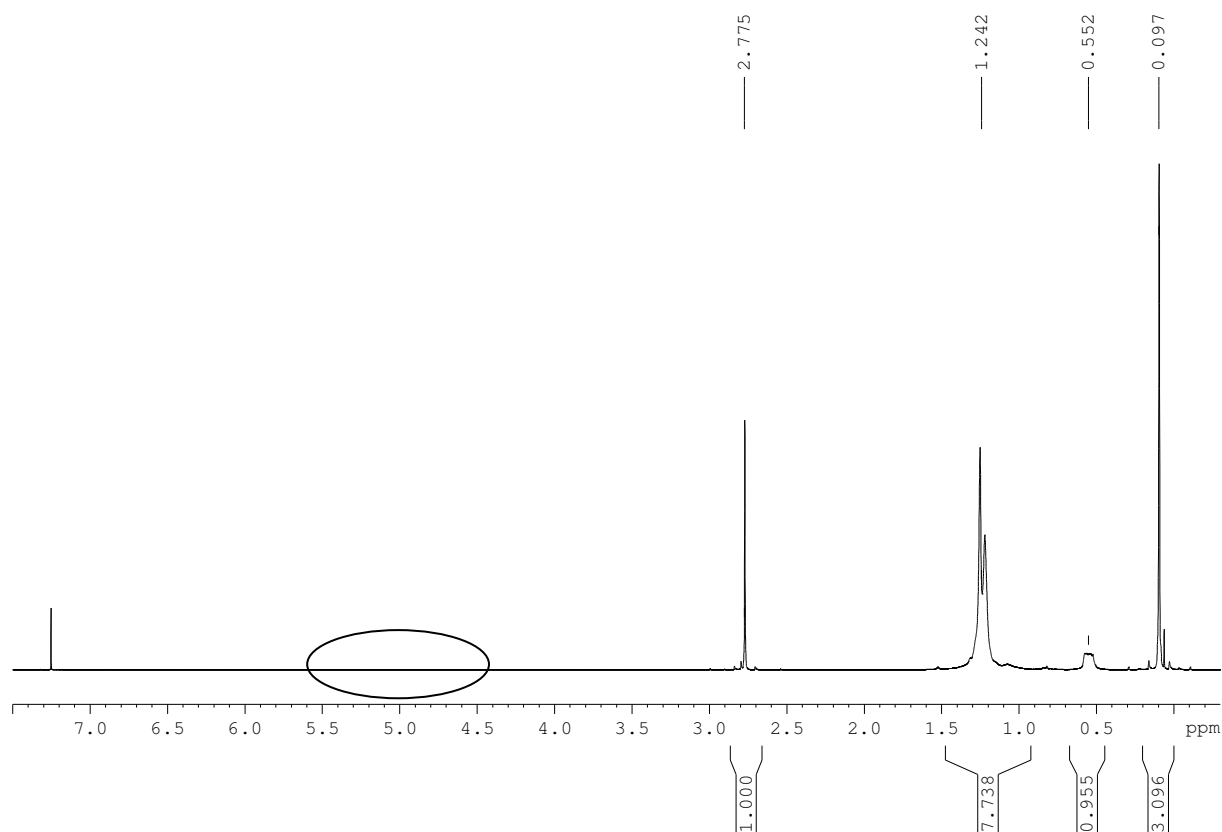


Abb. 42: ¹H-NMR-Spektrum zur Hydrierung von $B_{74}^{45}Si^{99}$; quantitative Hydrierung, im Bereich um 5 ppm keine Signale.

6.7. ARBUZOV-Reaktion zur Synthese phosphonierter Polymere

Für die Umwandlung eines Halogenalkans in ein Phosphonsäureester ist die ARBUZOV-Reaktion ein geeignetes Verfahren. In der Literatur^{[116],[117]} werden Reaktionsbedingungen von refluxierendem Triethylphosphit bei 156 °C und eine Reaktionszeit von drei Tagen für die Reaktion beschrieben. Solche Bedingungen können bei Polymeren mit funktionellen Gruppen eventuell zu Nebenreaktionen führen. Deshalb wurde in einer Versuchsreihe die Reaktionstemperatur und -zeit variiert, um mildere Bedingungen für das polymerbezogene Problem zu finden.

6.7.1. ARBUZOV-Reaktion an *BHSi*-Polymeren

Die literaturbekannten ARBUZOV-Varianten sehen eine lösungsmittelfreie Reaktionsführung mit einem Überschuss an Trialkylphosphit vor. Bei niedermolekularen Halogenalkanen stellt die Löslichkeit der Edukte ineinander meist kein Problem dar. Für eine polymeranaloge Variante war zunächst zu klären, ob sich ein *BHSi*-Polymer in Triethylphosphit lösen lässt.

Darstellung von $B_{74}^{45}H^{99}Si^{99}P^a$

Zur Phosphonierung von $B_{74}^{45}H^{99}Si^{99}$ wurde zuerst die Löslichkeit des Polymers untersucht. Ein halbes Gramm Polymer kann in 10 ml Triethylphosphit bei RT durch einstündiges Rühren in Lösung gebracht werden. Die Menge an Triethylphosphit entspricht ungefähr dem 25-fachen an zur Reaktion zur Verfügung stehenden Chlormethylgruppen. In einem ersten Versuch wurde das Polymer in Triethylphosphit gelöst und für 24 h auf 50 °C erwärmt. Nach Aufreinigung durch Ausfällen in Methanol und mehrmaligem Umfällen aus THF wurde lediglich das Edukt zurückgewonnen: Das ^{31}P -NMR-Spektrum der isolierten Substanz zeigt kein Signal. Somit hat keine Phosphonierung der C-Cl-Gruppen stattgefunden.

Um dennoch $B_{74}^{45}H^{99}Si^{99}$ in ein Phosphonsäureesterderivat zu überführen (Abbildung 43), wurde das Polymer in einem analogen Überschuss wie beim ersten Versuch gelöst und anschließend die Reaktionstemperatur auf 100 °C erhöht. Nach Aufreinigung wird ein graues Produkt erhalten, das deutlich heller ist als das Edukt. Triethylphosphit komplexiert offensichtlich einen Teil der Katalysatorreste aus der Hydrosilylierung, die bei der Fällung in Methanol abgetrennt werden.

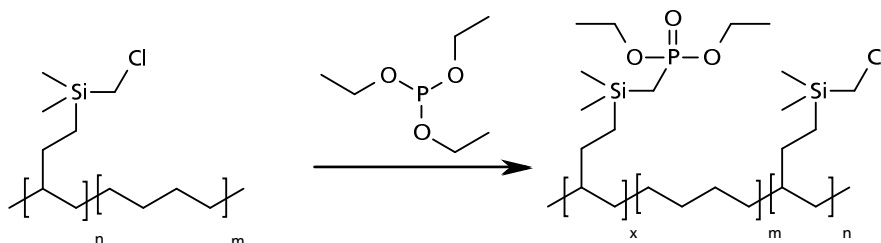


Abb. 43: Reaktionsgleichung zur ARBUZOV-Reaktion von *BHSi*-Polymeren.

Das 1H -NMR-Spektrum zeigt die erwarteten Signale für das Rückgrat des Polymers. Zusätzlich ist ein Quartett bei 4,06 ppm zu identifizieren, das den Protonen der CH_2 -Gruppe in der Ethoxygruppe eines Phosphonsäureethylesters zuzuordnen ist. Bei 2,78 ppm im 1H -NMR-

Spektrum ist das Signal der CH₂-Gruppe zwischen Silizium und Chloratom noch deutlich zu erkennen. Im ³¹P-NMR-Spektrum ist ein Signal bei einer chemischen Verschiebung von 33,25 ppm zu identifizieren, die typisch für ein Phosphonsäureester ist (vgl. Abbildung 45 und 46). Der Phosphonierungsgrad wird aus dem ¹H-NMR-Spektrum zu 12 % bestimmt.

Nachdem in einem zweiten Versuch gezeigt werden konnte, dass durch eine Erhöhung der Reaktionstemperatur auf 100 °C ein *BHSiP*¹²-Polymer erhalten werden kann, wurde versucht, durch weitere Erhöhung der Reaktionstemperatur den Phosphonierungsgrad zu steigern. Dazu wurde in einem dritten Versuch *B*₇₄⁴⁵*H*⁹⁹*Si*⁹⁹ in einem vergleichbaren Überschuss Triethylphosphit gelöst und die Reaktion bei 150 °C durchgeführt. Nach Aufreinigung und Trocknung war das erhaltene Polymer unlöslich in allen gängigen Lösungsmitteln. In THF war lediglich eine minimale Quellung zu beobachten. Daraus lässt sich schließen, dass ein stark quervernetztes Produkt erhalten wurde. Da die 1,2-disubstituierten Doppelbindungen des Polybutadienderivats nicht mehr vorhanden sind, müssen die verbleibenden Funktionalitäten des Polymers für die Vernetzung verantwortlich sein. Dabei ist vor allem die Phosphonsäureestergruppe selbst fähig, über P-O-P-Anhydridgruppen Vernetzungspunkte zu bilden.

Da eine Erhöhung der Reaktionstemperatur über 100 °C somit aufgrund der dadurch bewirkten Vernetzung nicht zielführend war, wurde ein vierter Versuch mit längerer Reaktionszeit unternommen. Hierfür wurde *B*₇₄⁴⁵*H*⁹⁹*Si*⁹⁹ in Triethylphosphit gelöst und auf 100 °C erhitzt. Die Reaktion wurde nach 96 h beendet. Das ¹H-NMR-Spektrum der isolierten Substanz zeigt die erwarteten Signale (Abbildung 44).

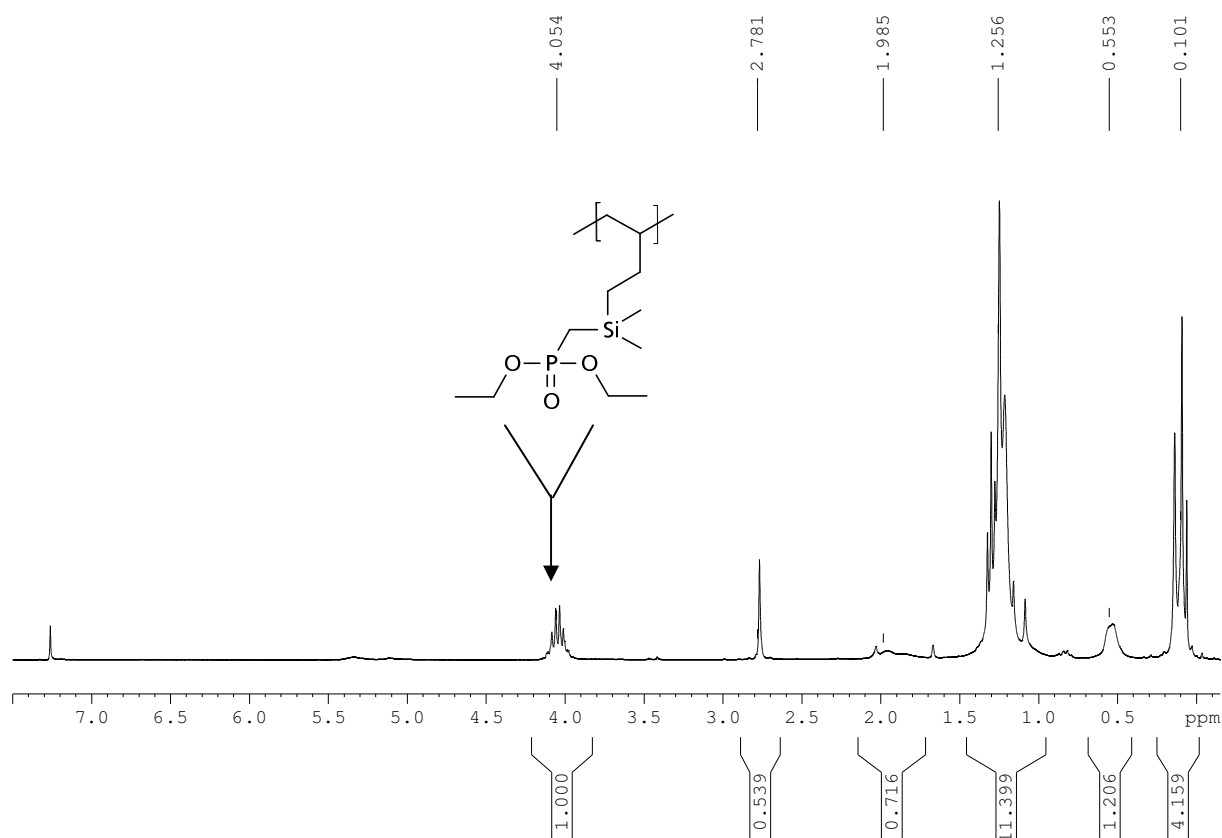


Abb. 44: ^1H -NMR-Spektrum von $B_{74}^{45}H^{99}Si^{99}P^{61}$; Phosphonierung bei 100°C für 96 h.

Die Auswertung des ^1H -NMR-Spektrums ergibt, dass nach der Reaktion nur noch 39 % der Chlormethylgruppen des Edukts vorhanden sind. Damit konnte der Phosphonierungsgrad auf 61 % gesteigert werden. Das ^{31}P -NMR-Spektrum des Produkts zeigt bei 33,29 ppm das charakteristische Phosphonsäureestersignal (Abbildung 45).

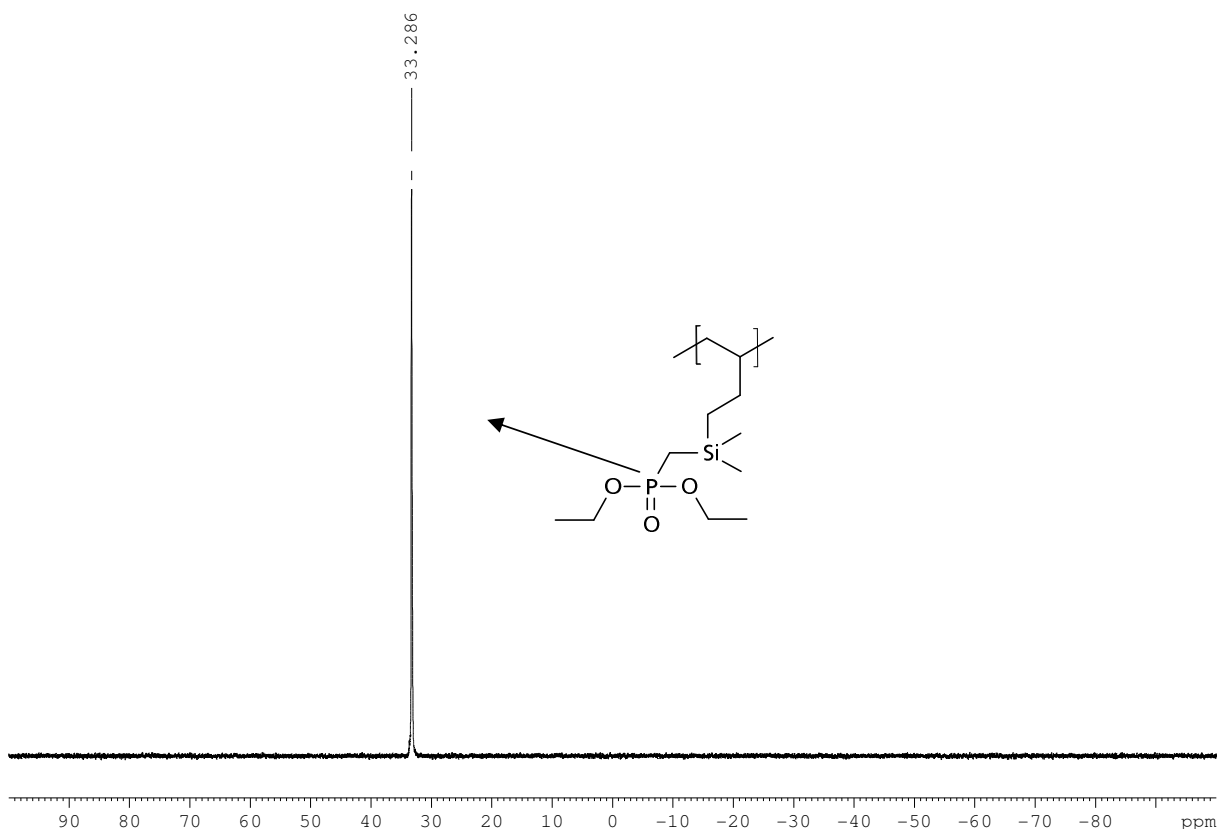


Abb. 45: ^{31}P -NMR-Spektrum von $B_{74}^{45}H^{99}Si^{99}P^{61}$; Phosphonierung bei 100°C für 96 h.

Eine GPC-Untersuchung ergibt eine molare Masse M_n von 85 kg/mol bei einem PDI von 1,01. Die Molmasse erscheint im Vergleich zum Edukt in der GPC gleich, die Differenz der Werte liegt im Rahmen des Messfehlers. Dies kann durch den niedrigen Anteil an vormalig vinyllischen Gruppen erklärt werden. Ein Hinweis dafür, dass kein Kettenabbau stattgefunden hat, ist der gleichbleibende PDI von 1,01. Die Aussage, dass kein Kettenabbau durch die polymeranaloge Reaktion stattgefunden hat, ist hier entscheidend.

Darstellung von $B_{75}^{84}H^{99}Si^{99}P^a$

Im ersten Teil dieses Kapitels konnte gezeigt werden, dass eine polymeranaloge ARBUZOV-Reaktion mit einem Polybutadienderivat realisierbar ist. Der Phosphonierungsgrad hängt dabei von der Reaktionszeit ab. Um die Menge an Phosphonsäureestersubstituenten am Polymer zu steigern, wurde versucht, die Ergebnisse mit einem Polybutadienderivat als Edukt nachzuvollziehen, das mehr Chlormethylgruppen trägt.

Dazu wurde $B_{75}^{84}H^{99}Si^{99}$ in Triethylphosphit gelöst. Im ersten Versuch wurde eine Reaktionszeit von 96 h bei einer Reaktionstemperatur von 100 °C gewählt. Das erhaltene Produkt ist nach Trocknung unlöslich in allen gängigen Lösungsmitteln. Somit wurde ein quervernetztes Polymer erhalten und ein direkter Übertrag der Ergebnisse aus der Versuchsreihe mit $B_{74}^{45}H^{99}Si^{99}$ ist nicht möglich. Die vernetzenden Phosphoranhydridgruppen werden hier durch die größere Menge und dichtere Verteilung der phosphonierbaren Chlormethylgruppen, bezogen auf die Reaktionszeit, offensichtlich früher gebildet.

Deshalb wurde in einem zweiten Versuch wieder eine Reaktionszeit von 20 h bei 100 °C gewählt, um zu überprüfen, ob eine Funktionalisierung von $B_{75}^{84}H^{99}Si^{99}$ bei diesen Bedingungen möglich ist. Es wird ein graues lösliches Produkt erhalten, das in 1H - und ^{31}P -NMR-Spektren die erwarteten Signale zeigt. Der Phosphonierungsgrad des Produkts wird zu 15 % bestimmt. Das entspricht in guter Näherung dem Wert, der für eine Phosphonierung von $B_{74}^{45}H^{99}Si^{99}$ mit analogen Bedingungen erhalten wurde. Eine GPC-Untersuchung ergibt eine molare Masse M_n von 95 kg/mol bei einem PDI von 1,01. Der Wert für M_n liegt erwartungsgemäß höher als der für $B_{75}^{84}H^{99}Si^{99}$, da die phosphonierte Wiederholungseinheit des Produkts eine höhere molare Masse besitzt als die chlorierte. Der PDI ändert sich von Edukt zu Produkt nicht. Damit kann davon ausgegangen werden, dass bei einer polymeranalogen ARBUZOV-Reaktion an *BHSi*-Polymeren, wie sie hier vorliegen, kein Kettenabbau stattfindet.

Damit wurde gezeigt, dass der Phosphonierungsgrad der polymeranalogen Umsetzung zum Phosphonsäureesterderivat von den Eigenschaften der Eduktpolymere abhängt. Der Phosphonierungsgrad an $B_{75}^{84}H^{99}Si^{99}$ wurde nicht optimiert, sondern versucht, die Erkenntnisse auf Blockcopolymere zu übertragen.

6.7.2. ARBUZOV-Reaktion an *SBSi*-Polymeren

Da die Haftwirkung eines potentiellen Haftvermittlers auf der Seite des Metalls mit steigender Anzahl an haftvermittelnden Gruppen steigt, wurde versucht ein Blockcopolymer aus Polystyrol und Polybutadien mit hohem Anteil an Chlormethylgruppen zu einem Phosphonsäureesterderivat mit hohem Phosphonierungsgrad umzusetzen. Dafür wurde eine Versuchsreihe in Anlehnung an die Versuche mit den Homopolymeren durchgeführt. Da eine Quervernetzung der Produkte über Phosphoranhydride weit bedenklicher ist und die eingesetzten Edukte nur in niedrigen Prozentzahlen 1,2-substituierte Doppelbindungen aufweisen, wurde auf eine Hydrierung Besagter verzichtet.

Darstellung von $S_{64}B_{53}^{85}Si^{99}P^a$

Für die Umsetzungen von $S_{64}B_{53}^{85}Si^{99}$ mit Triethylphosphit wurde das Polymer jeweils in einem Überschuss des Phosphits gelöst und für variierende Reaktionszeiten auf 100 °C erhitzt (Abbildung 46).

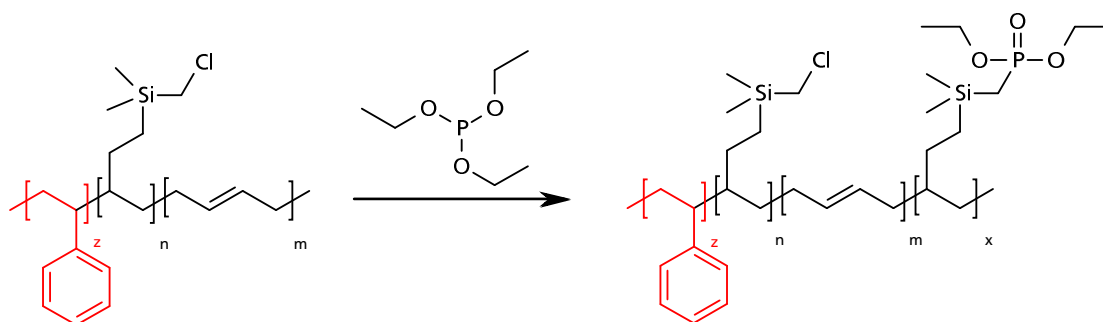


Abb. 46: Reaktionsgleichung zur Darstellung von $S_{64}B_{53}^{85}Si^{99}P^a$.

Mit den isolierten Substanzen wurden GPC-Untersuchungen durchgeführt. ^1H - und ^{31}P -NMR-Spektren zeigen die erwarteten Signale. In Abbildung 47 ist das ^1H -NMR-Spektrum von $S_{64}B_{53}^{85}Si^{99}P^{58}$ exemplarisch gezeigt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 7 dargestellt.

Tab. 7: Ergebnisse zur Phosphonierung von $S_{64}B_{53}^{85}Si^{99}$

Nr.	Bezeichnung	M_n (Pro.) in kg/mol	PDI (Pro.)	Reaktionszeit in h	M_n (Ed.) in kg/mol	PDI (Ed.)	DS (Phos.) in %
1	$S_{64}B_{53}^{85}Si^{99}P^{20}$	116	1,01	20	117	1,01	20
2	$S_{64}B_{53}^{85}Si^{99}P^{42}$	112	1,01	72	117	1,01	42
3	$S_{64}B_{53}^{85}Si^{99}P^{58}$	106	1,01	96	117	1,01	58
4	$S_{64}B_{53}^{85}Si^{99}P^?$	n.b.	n.b.	120	117	1,01	n.b.

n.b. = nicht bestimmbar

Bei allen Versuchen blieb der PDI nach der polymeranalogen Umsetzung unverändert. Allerdings wurde mit höherem Phosphonierungsgrad ein niedrigeres Molekulargewicht ermittelt. Damit zeichnet sich der Trend ab, dass ein hoher Phosphonierungsgrad das hydrodynamische Volumen herabsetzt. Im ersten Versuch konnte ein Phosphonierungsgrad von 20 % erreicht werden. Das entspricht in etwa dem Wert, der für die Homopolymere bei analogen Reaktionsbedingungen erhalten wird. In einem zweiten und dritten Versuch wurde, eine Reaktionszeit von 72 h bzw. 96 h gewählt, um die Abhängigkeit des Phosphonierungsgrads von der Reaktionstemperatur besser zu ermitteln. Dabei wurden lösliche Produkte erhalten. Der Polystyrolblock verzögert anscheinend die Vernetzung und somit konnte der Phosphonierungsgrad trotz eines hohen Anteils an Chlormethylgruppen gesteigert werden.

Eine weitere Steigerung des Phosphonierungsgrads bei Verlängerung der Reaktionszeit wurde nicht beobachtet. Bei dem Versuch wurde ein in allen gängigen Lösungsmitteln unlösliches Produkt erhalten. Das Produkt mit dem höchsten Phosphonierungsgrad wurde näher untersucht, da ein hoher Phosphonierungsgrad für eine haftvermittelnde Wirkung interessant ist.

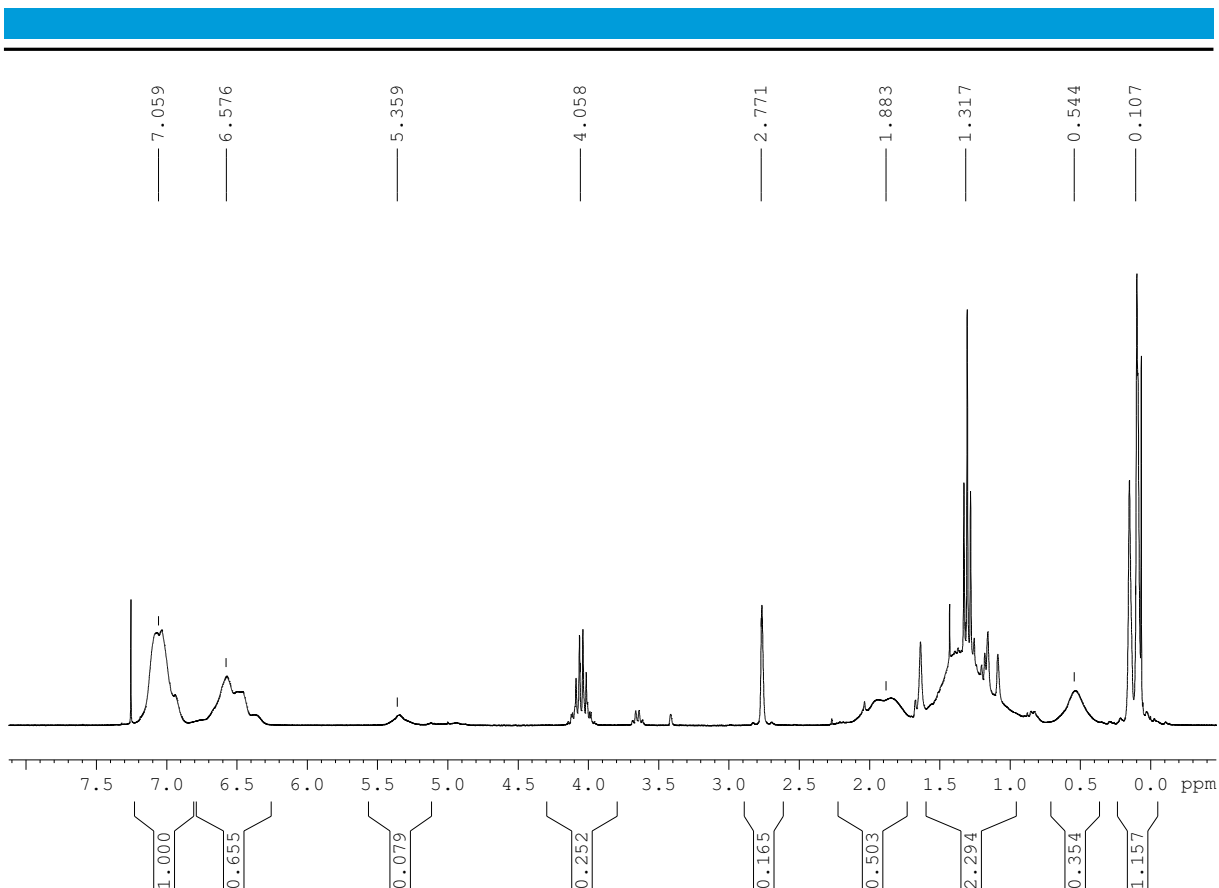


Abb. 47: ^1H -NMR-Spektrum zu $S_{64}B_{53}^{85}Si_{99}P^{58}$; Phosphonierung bei 100°C für 96 h.

Dafür wurde von $S_{64}B_{53}^{85}Si_{99}P^{58}$ ein IR-Spektrum aufgenommen (Abbildung 48).

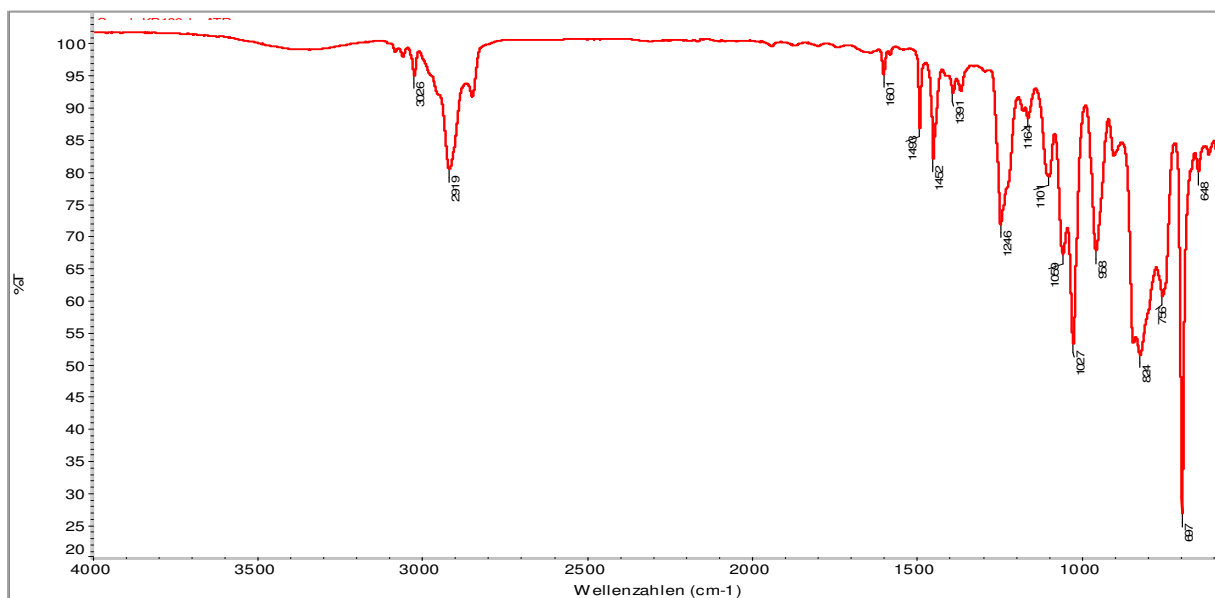


Abb. 48: IR-Spektrum zu $S_{64}B_{53}^{85}Si_{99}P^{58}$; die Bande bei 1027 cm^{-1} zeigt die P-O-Alkyl-Gruppe an.

Man erkennt bei diesem Spektrum deutlich die Banden die durch die Phosphonsäureestergruppen verursacht werden. Die (P=O)-Valenzschwingung der Phosphonsäureestergruppe zeigt sich bei 1246 cm^{-1} . In diesem Bereich liegt allerdings auch die Deformationsschwingung der Methylgruppen am Siliziumatom.

Weiterhin ist bei 1027 cm^{-1} eine Bande zu erkennen, die durch die P-O-Alkyl-Gruppe hervorgerufen wird. Zusätzlich zeigt das Spektrum bei 958 cm^{-1} ein Signal, das auf P-O-P-Anhydridgruppen hindeutet.

Zur weiteren Charakterisierung von $S_{64}B_{53}^{85}Si^{99}P^{58}$ wurden TEM-Aufnahmen des Materials angefertigt. Um die Mikrophasenseparation des Blockcopolymeren beobachten zu können, wurde aus THF ein Film gegossen und Ultradünnschnitte angefertigt. Eine Betrachtung mittels Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) ergab die Bilder aus Abbildung 49. Dabei ist deutlich eine lamellare Struktur zu erkennen.

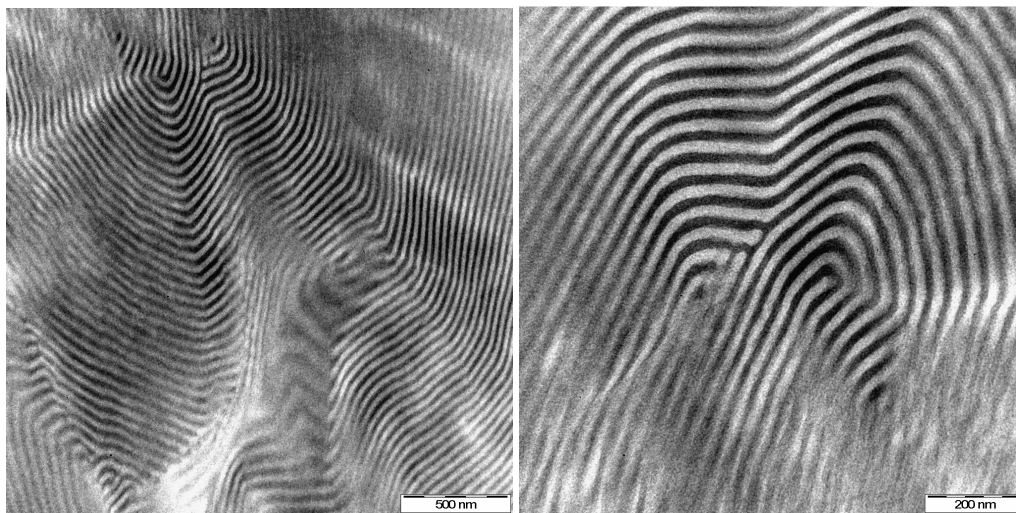


Abb. 49: TEM-Bilder zu $S_{64}B_{53}^{85}Si^{99}P^{58}$; lamellare Struktur; ohne Kontrastierung mit OsO_4 .

Darstellung von $S_{71}B_{10}^{44}Si^{99}P^{73}$

Aufgrund der bisherigen Erkenntnisse wurde für die Umsetzung von $S_{71}B_{10}^{44}Si^{99}$ mit Triethylphosphit die optimalen Reaktionsbedingungen von 100 °C bei einer Reaktionszeit von 96 h gewählt. Eine GPC-Untersuchung des Produkts ergibt einen M_n von 80 kg/mol bei einem PDI von 1,01, der dem Wert des Edukts entspricht. 1H - und ^{31}P -NMR-Spektren zeigen die gewohnten Signale. Der Phosphonierungsgrad lässt sich auf 73 % bestimmen. Damit ist der Phosphonierungsgrad für diesen Versuch absolut zwar höher als für $S_{64}B_{53}^{85}Si^{99}P^{58}$, insgesamt befinden sich allerdings weniger Phosphonsäureestergruppen im Molekül, da nur 44 % vinylische Doppelbindungen im Precusor vorhanden waren.

Darstellung von $S_{91} - ran - B_{09}^{85}Si^{99}P^{21}$

Aufgrund der Ergebnisse aus der Darstellung von $S_{71}B_{10}^{44}Si^{99}P^{73}$ wurde $S_{91} - ran - B_{09}^{85}Si^{99}$ bei Reaktionsbedingungen von 100 °C bei einer Reaktionszeit von 96 h mit einem Überschuss an Triethylphosphit umgesetzt. Nach Aufarbeitung wurde mit einer Ausbeute von 88 % ein weißes Produkt erhalten. Mittels GPC-Untersuchung wird der M_n zu 36 kg/mol bei einem PDI von 1,16 bestimmt. Diese Werte liegen im erwarteten Bereich. Eine DSC-Untersuchung ergibt eine Glasstufe bei 93 °C . 1H - und ^{31}P -NMR-Spektren zeigen ebenfalls die erwarteten Signale. Die Signale für die Protonen der CH_2-Cl -Gruppe im Bereich von 2,80 –

2,45 ppm haben an relativer Intensität abgenommen. Überlagernde Signale erschweren einen Peakflächenvergleich, so dass nur eine Abschätzung möglich ist. Diese Abschätzung liefert einen Phosphonierungsgrad von 21 %. Dieser Wert liegt deutlich unter den bei analogen Bedingungen erhaltenen Werten für andere Polymere. Ein naheliegender Grund dafür ist die statistische Verteilung der Monomere im Polymer. Es besteht die Möglichkeit, dass sich Polystyrol schlechter in Triethylphosphit löst als das vorfunktionalisierte Polybutadienderivat. Bei einem statistischen Polymer wäre dadurch der Angriff auf eine C-Cl-Gruppe benachbart zu mehreren schlecht solvatisierten Styrolteilen erschwert. In einem Blockcopolymer, wie oben verwendet, wäre dies unproblematischer. Zur weiteren Optimierung wurden keine Versuche durchgeführt. Das erhaltene Produkt wurde bezüglich seiner haftvermittelnden Eigenschaften untersucht.

6.7.3. ARBUZOV-Reaktion an *BBSi*-Polymeren

Neben vorfunktionalisierten Poly(styrol-*b*-butadien)-Copolymeren wurden auch vorfunktionalisierte Poly(butadien-*b*-butadien)-Copolymere zu Phosphonsäureesterderivaten umgesetzt.

Darstellung von $B_{33}^{08}B_{33}^{50}Si^{44}P^a$

In einem ersten Versuch wurde $B_{33}^{08}B_{33}^{50}Si^{49}$ in einem 25-fachen Überschuss Triethylphosphit gelöst und damit bei 100 °C umgesetzt. Die Reaktionszeit betrug 20 h. 1H - und ^{31}P -NMR-Spektren des Produkts zeigten die erwarteten Signale. Der Phosphonierungsgrad wurde zu 19 % bestimmt. Der Wert liegt leicht unter dem, was für 1,2-Polybutadienderivate bei analogen Reaktionsbedingungen erreicht wird.

Ein zweiter Versuch wurde analog durchgeführt, die Reaktionszeit wurde lediglich auf 96 h erhöht. Das Produkt zeigte in seinen 1H - und ^{31}P -NMR-Spektren die erwarteten Signale. Ein Phosphonierungsgrad von 49 % wurde abgeschätzt. Der Wert liegt etwas niedriger als bei analog behandelten 1,2-Polybutadienderivaten.

In einem dritten Versuch wurde getestet, ob der Phosphonierungsgrad weiter erhöht werden kann, indem $B_{33}^{08}B_{33}^{50}Si^{49}$ mit Reaktionszeit von 120 h mit Triethylphosphit umgesetzt wird. Dabei wurde ein Phosphonierungsgrad von 63 % erhalten. Damit ist der Trend bestätigt, dass die ARBUZOV-Reaktion für dieses System langsamer ist als für Homopolybutadienderivate, bzw. Poly(styrol-*b*-butadien)Copolymere.

Dadurch wurde die Reaktionszeit auf 144 h verlängert. Die NMR-Spektroskopie zeigte, dass hier ein vergleichbares Polymer erhalten wurde: Der Phosphonierungsgrad liegt bei 70 %. Dieser Wert liegt höher als für das System mit $S_{64}B_{53}^{85}Si^{99}$ oder *BHSi*-Polymeren erreichte Werte. Die Möglichkeit, den Phosphonierungsgrad hier zu erhöhen, ist mit dem niedrigeren Vorfunktionalisierungsgrad zu erklären. In $B_{33}^{08}B_{33}^{50}Si^{49}$ sind, nach einer Phosphonierung trotz eines höheren Phosphonierungsgrads weniger Phosphonsäureestergruppen in $B_{33}^{08}B_{33}^{50}Si^{49}P^{70}$ vorhanden als in quantitativ hydrosilylierten Produkten wie z.B. in $S_{64}B_{53}^{85}Si^{99}P^{63}$. Es ist erkennbar, dass die Phosphonierung nicht linear mit der Reaktionszeit zusammenhängt. So erbrachte die Erhöhung der Reaktionszeit von 120 auf 144 Stunden eine Erhöhung des Phosphonierungsgrads um 7 %.

Im nächsten Schritt wurde versucht ein ähnliches Polybutadienderivat mit höherem vinylischem Anteil in Block B zu funktionalisieren.

Darstellung von $B_{105}^8 B_{105}^{85} Si^{53} P^{59}$

Zur Darstellung von $B_{105}^8 B_{105}^{85} Si^{53} P^{59}$ wurde $B_{105}^{08} B_{105}^{50} Si^{53}$ mit Triethylphosphit umgesetzt. Die Reaktionszeit betrug 96 h bei 100 °C. 1H - und ^{31}P -NMR-Spektren der isolierten Substanz zeigen die erwarteten Signale. Der Phosphonierungsgrad wird zu 59 % bestimmt. Dies entspricht den Werten für das analoge Homopolybutadiensystem.

In diesem Kapitel wurde gezeigt, dass es möglich ist, verschiedene vorfunktionalisierte Polybutadienderivate in einer ARBUZOV-Reaktion zu phosphonsäureesterhaltigen Polymeren umzusetzen. Es konnte die Abhängigkeit des Funktionalisierungsgrads von der Reaktionszeit gezeigt und die Gefahr der Vernetzung verdeutlicht werden. Abschließend bleibt noch, eine Aussage über die Stabilität der Produkte zu machen. Meist zeigten die Produkte mit hohen Funktionalisierungsgraden nach ungefähr 14 Tagen Lagerung in Substanz eine verminderte Löslichkeit in gängigen Lösungsmitteln. Es ist davon auszugehen, dass die Phosphonsäureestergruppen zu P-O-P-Gruppen umgewandelt werden, was zur Vernetzung führt. In THF gelöst konnte eine Vernetzung verhindert werden.

6.8. Esterhydrolyse

In Kapitel 5.7. sind Synthesen von verschiedenen phosphonsäureesterhaltigen Polymeren gezeigt, die teilweise als Haftvermittler von Interesse sind. Es ist bekannt, dass neben der Phosphonsäureestergruppe auch die freien Phosphonsäuregruppen an Metalle anbinden können. Um einen Vergleich zwischen Phosphonester- und freien Phosphonsäuregruppen durchführen zu können, wurden Esterhydrolysen an ausgewählten Produkten des Kapitels 5.7. vorgenommen.

6.8.1. Versuche zur Esterhydrolyse von *BHSiP*-, und *SBSiP*-Polymeren

Erste Versuche zur Esterhydrolyse wurden mit dem niedrig substituierten $B_{74}^{45} H^{99} Si^{99} P^{12}$ durchgeführt. Dafür wurde $B_{74}^{45} H^{99} Si^{99} P^{12}$ mit einem Überschuss 2N Salzsäure in THF für 16 h refluxiert. Nach Aufarbeitung wurde ein Produkt erhalten, welches nicht vollständig in Chloroform oder THF löslich war. Daraus lässt sich schließen, dass ein teilvernetztes Polymer vorliegt. Ein ^{31}P -NMR-Spektrum des löslichen Teils zeigte kein Signal, woraus hervorgeht, dass die funktionelle Gruppe abgespalten wurde oder vollständig im vernetzten unlöslichen Teil verblieben ist. Damit konnte auf diesem Weg kein mit der freien Phosphonsäure funktionalisiertes Polymer erhalten werden.

In einem zweiten Versuch wurde analog bei RT verseift. Auch hier wurde aber ein in allen gängigen Lösungsmitteln unlösliches Produkt erhalten.

In der Literatur ist eine Variante zur Verseifung bekannt, die ohne wässrige Säure auskommt^[118] Abbildung 50 zeigt die Reaktionsgleichung am Beispiel von $B_{74}^{45} H^{99} Si^{99} P^{12}$.

Dieser folgend, wurde $B_{74}^{45}H^{99}Si^{99}P^{12}$ in THF mit einem 20-fachen Überschuss Trimethylsilylchlorid umgesetzt. Auch hier resultierte allerdings ein in allen gängigen Lösungsmitteln unlösliches Produkt.

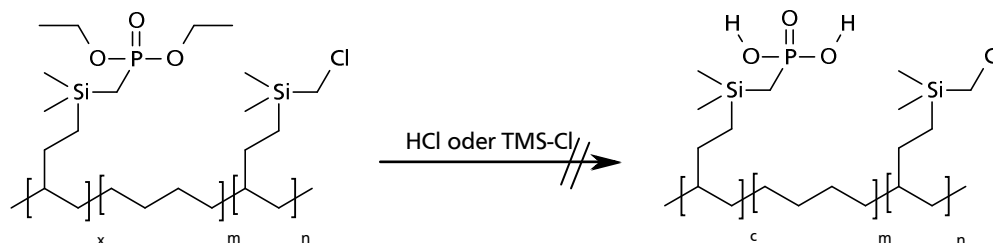


Abb. 50: Reaktionsgleichung zur Esterhydrolyse.

Deshalb wurde in einem vierten Versuch geprüft ob $S_{64}B_{53}^{85}Si^{99}P^{58}$ hydrolysiert werden kann. Dafür wurde $S_{64}B_{53}^{85}Si^{99}P^{58}$ mit einem Überschuss Salzsäure in THF für 20 h bei RT umgesetzt. Auch das blieb leider erfolglos.

Es wurden deshalb keine weiteren Hydrolyseversuche unternommen.

7. Hintergrund zur Prüfung von Verbünden

Um die Qualität von Verbünden zu untersuchen, werden unterschiedliche Prüfmethoden eingesetzt. Am meisten verbreitet sind mechanische Prüfungen der Zugfestigkeit von Verbünden bzw. Verklebungen. Dazu gibt es verschiedene Möglichkeiten.^[119] In diesem Kapitel werden die allgemeinen Methoden der zerstörenden Zugfestigkeitsprüfung betrachtet.

Prinzipiell gibt es drei verschiedene Typen Versagens, wenn Klebeverbindungen über ihre Belastungsgrenze hinaus beansprucht werden: Entweder wird der Klebstoff von der Oberfläche des Fügeteils abgelöst (adhäsives Versagen) oder es kommt zum Bruch innerhalb der Klebschicht (kohäsives Versagen). Beim dritten Typ bleibt die Klebeverbindung intakt und es kommt zu einem kohäsiven Versagen in einem der gefügten Teile. Diese Begriffe können analog auch für Haftvermittler/Füge teil-Verbünde verwendet werden.

Die klassische Variante der Zugfestigkeitsprüfung ist der Zugversuch. Er ist wie folgt aufgebaut: Definierte Werkstücke werden stirnseitig aneinander gefügt. Anschließend wird im 90 ° Winkel zur Füge stelle mit einer Zugprüfmaschine an den Werkstücken gezogen und es wird die Kraft gemessen, die benötigt wird, um die Werkstücke voneinander zu trennen. Neben der Variante mit dem Zugwinkel von 90 ° werden viele verschiedene Zugwinkel in Zugversuchen verwendet. Beträgt der Zugwinkel zur Fügung z.B. 180 °, wird von einem Zugscherversuch gesprochen. In Abbildung 51 ist eine einschnittig überlappte Zugscherprobe nach DIN EN 1465 und eine stirnseitig gefügte Zugprobe gezeigt. Die Pfeile geben die Kraftrichtungen an, die in Zugversuchen verwendet werden.

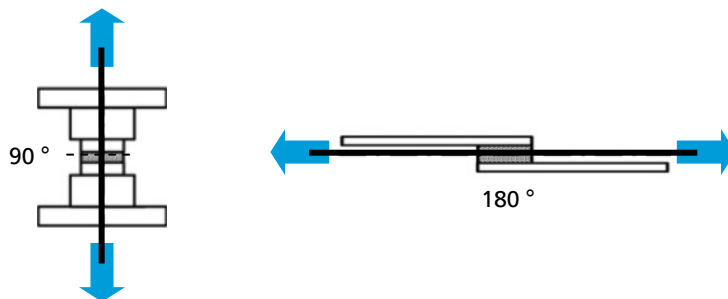


Abb. 51: Anordnung der Füge teile für Zugversuche: (links) mit Zugwinkel 90 °; (rechts) mit Zugwinkel 180 ° nach DIN EN 1465.^[119]

Durch den axialen Versatz der gefügten Werkstücke bei der einschnittig überlappten Zugscherprobe treten während der Prüfung Biegemomente auf, die zu Schälkräften führen. Mittels dickerer Werkstücke und einem Ausgleich des Versatzes lässt sich die Prüfung verbessern. Einzelheiten hierfür sind in DIN 54451 beschrieben. Zur Auswertung wird beim Zugversuch meist ein Kraft-Dehnungs-Diagramm erhalten, das den Kraftverlauf bis zur Trennung der Werkstücke anzeigt.

Ebenso sind Druckversuche bekannt, die im Prinzip analog zu den Zugversuchen - nur mit entgegengesetzter Kraftrichtung - durchgeführt werden. Bei Druckscherversuchen werden meist drei Werkstücke mit zwei Füge stellen gefügt. Die Probengeometrie ist in Abbildung 52 dargestellt.

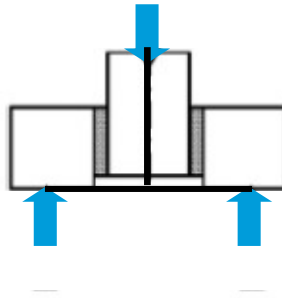


Abb. 52: Probengeometrie beim Druckscherversuch.^[119]

Neben Zug- und Druckversuchen werden oft Schäl- oder Rissausbreitungsversuche eingesetzt, um die Festigkeit von Verbünden zu testen. Dabei werden im Gegensatz zu Zugversuchen gezielt lokale Spannungsspitzen während der Prüfung erzeugt. Es sind dazu verschiedenste Versuchsaufbauten bekannt. Die klassischen beziehen sich, wie beim Zugversuch, auf einen Zugwinkel von 90 und 180 ° gegenüber dem Verbund. Beide Varianten sind in Abbildung 53 gezeigt.

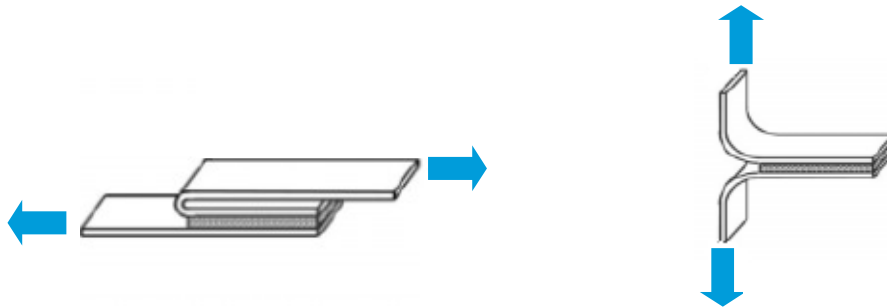


Abb. 53: Anordnung der Fügeile bei 180 °-Schälversuch (links) und T-Schälversuch (rechts).^[119]

Zusätzlich ist eine Vielzahl an speziellen Zugfestigkeitsprüfverfahren für Verbünde bekannt. Für nähere Informationen sei auf die Literatur verwiesen.^[119]

Für die Untersuchung der Verbundfestigkeit von Lacken oder dünnen Schichten auf Substratoberflächen findet meist der Gitterschnitttest Anwendung.^[120] Diese Methode beruht auf der DIN EN ISO 2409. Dabei wird in die Beschichtung ein Gitter geschnitten und anschließend untersucht, ob die Beschichtung Ablösungserscheinungen zeigt. Zusätzlich kann die Belastung, die auf das Gitter einwirkt, durch Bürsten mit einer speziellen Bürste oder Aufkleben und Abziehen von Klebeband erhöht werden. Jeweils nach der Belastung werden zur Auswertung Gitterschnittkennwerte nach der Kennwerttabelle der DIN EN ISO 2409 vergeben. Diese reichen von Gt. 0 (die Schnitttränder sind vollkommen glatt und kein Teilstück ist abgeplatzt) bis Gt. 5 (mehr als 65 % der Teilstücke sind abgeplatzt). Die Kennwerttabelle mit den Vergleichsbildern ist in Kapitel 8.8.3. gezeigt.

8.1.1. Handversuche

Handversuch mit $S_{64}B_{53}^{85}Si^{99}P^{58}$

Ein einfach gehaltener Versuchsaufbau, der das Anspritzen eines Kunststoffs an ein Metall simulieren soll, wurde gewählt, um erste Versuche durchzuführen. Dafür wurde $S_{64}B_{53}^{85}Si^{99}P^{58}$ in THF gelöst mit einer Kanüle auf ein vorbehandeltes Stahlblech getropft und gewartet, bis das Lösungsmittel verdunstet war. Anschließend wurde Polystyrolgranulat auf dem „beschichteten“ Blech platziert. Auf einer nicht „beschichteten“ Stelle des Blechs wurde eine analoge Menge Polystyrolgranulat als Blindprobe platziert. Das Polymergranulat wurde daraufhin bei 200 °C im Ofen für 10 min geschmolzen. Nach dem Schmelzen befanden sich zwei Bereiche geschmolzenen Polystyrols auf der Metalloberfläche. Nach Erkalten des Blechs wurde versucht die Schmelzkörper vom Metall zu trennen. In Abbildung 55 ist das Blech nach dem Versuch der Ablösung gezeigt.

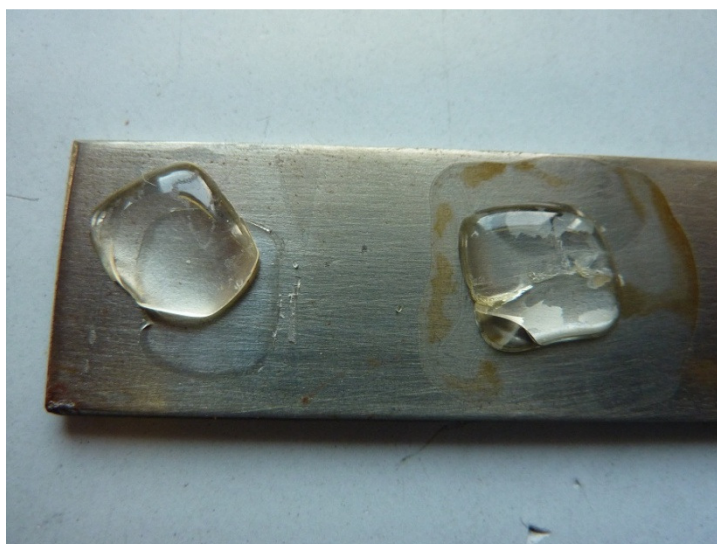


Abb. 55: links: PS-Granulat ohne Haftvermittler auf Stahloberfläche geschmolzen → PS haftet kaum auf Stahl; rechts: PS-Granulat mit Haftvermittler auf Stahloberfläche geschmolzen → sehr gute Haftung des Polymers auf Stahl.

Auf dem Bild sind links die Blindprobe und rechts die Probe mit Haftvermittler dargestellt. Es ist deutlich zu erkennen, dass der linke Schmelzkörper vom Metall abgelöst ist. Die Ablösung lässt sich durch Antippen mit dem Fingernagel erreichen. Im Vergleich dazu hält der rechte Schmelzkörper fest am Metall. Es ist nicht möglich das Polystyrol mit einem Spatel vom Metall zu schieben. Das Bild wurde nach einigen Versuchen aufgenommen den Schmelzkörper zu entfernen. Daher rühren die Bruchstellen und partiellen Ablösungen des Schmelzkörpers. Der Bereich um den rechten Schmelzkörper, in dem Haftvermittler aufgetragen wurde, ist leicht zu sehen. Dabei ist allerdings zu erkennen, dass der Haftvermittler nicht gleichmäßig auf der Oberfläche des Stahls verteilt ist. Das Lösungsmittel verdunstet ungleichmäßig, damit ergibt sich auch keine gleichmäßige Verteilung des Haftvermittlers. Eine Lösung für dieses Problem ist in Kapitel 8.1.2. gezeigt.

In Kapitel 8.1. wurde erläutert, dass eine gewisse Energie in Form von Hitze einwirkung nötig ist, um die Phosphonsäureestergruppen des Haftvermittlers an die Metalloberfläche anzuknüpfen. Im bisher dargestellten Handversuch wurde dies durch das Aufschmelzen von

Polystyrol auf der Stahlplatte erreicht. Für eine gute Anwendbarkeit wäre es besser, wenn ein fertiges Polystyrolteil an das Metall gefügt werden könnte. Deshalb wurde in einem weiteren Handversuch getestet, ob es möglich ist, eine Polystyrolplatte auf einer imprägnierten Metallplatte zu verankern, ohne das Polystyrol als Ganzes über seine Schmelztemperatur zu erhitzen. Dafür wurde auf eine imprägnierte Stahlplatte eine Polystyrolplatte gelegt und dieser Verbund unter Druck für 15 min auf 130 °C erhitzt. Im Vergleich zu der aufgeschmolzenen Probe konnte bei diesem Versuchsaufbau keine analoge Haftung beobachtet werden. Aufgrund dessen wurden bei den folgenden Versuchen stets von geschmolzenen Matrixpolymeren ausgegangen.

Handversuche mit *BBSiP*-Polymeren

Im vorherigen Unterkapitel konnte gezeigt werden, dass *SBSiP*-Polymere die Haftung zwischen einem Metall und einer Polystyrolmatrix prinzipiell verbessern können. Daraufhin wurde versucht, ob es ebenfalls möglich ist, *BBSiP*-Polymere als Haftvermittler für Metalle und polybutadienbasierte Matrixkomponenten einzusetzen. Dies wäre vor allem für Metall-Elastomer-Verbünde sehr interessant. Für Handversuche wurde $B_{105}^8 B_{105}^{85} Si^{53} P^{59}$ bzw. $B_{34}^{08} B_{34}^{50} Si^{49} P^{63}$ in THF gelöst und vorbehandelte Stahlbleche damit beschichtet. Zur Aufbringung des Matrixmaterials wurden verschiedene Vorgehensweisen getestet. Zum einen wurde versucht, ein Stück teilvulkanisierten Butadienkautschuks auf dem beschichteten Stahlblech zu erhitzen. Allerdings führte bei dieser Variante weder eine Variation der Temperatur von 130 – 220 °C noch ein Andrücken der Butadienkautschukstücke oder eine Variation der Erhitzungszeit zum Erfolg. Ebenfalls wurde versucht, ob eine Quellung der Kautschukstücke in wenig THF vor dem Erhitzen eine Wirkung zeigt. In keinem der Fälle wurde ein Unterschied zwischen einer Probe mit Haftvermittler und einer Blindprobe festgestellt.

In einer anderen Variante wurde versucht, das Matrixmaterial in Form von unvulkanisiertem Butadienkautschuk, der mit einem Vernetzungsagens (*tert*-Butylcumylperoxid, Dicumylperoxid oder Dibenzoylperoxid) gemischt wurde, auf das beschichtete Stahlblech aufzubringen und anschließend „anzuvulkanisieren“. Bei verschiedenen Versuchen wurden zusätzlich die Temperatur im Bereich von 120-180 °C und die Erhitzungszeit im Bereich von 5-30 min variiert. Dabei sollten im Idealfall die Doppelbindungen des Haftvermittlers mit dem Kautschuk vermischt und „einvernetzt“ werden. Eine haftvermittelnde Wirkung wurde bei diesen Versuchen ebenfalls nicht beobachtet. Es wurde, wie oben, in keinem Fall ein Unterschied zwischen einer Probe mit Haftvermittler und einer Blindprobe festgestellt. Das Ausbleiben der haftvermittelnden Wirkung könnte darauf zurückgeführt werden, dass die Verschlaufung der unfunktionalisierten Polybutadienanteile mit der Matrix nicht analog zu dem System mit *SBSiP*-Polymeren funktioniert. Dabei dürfte auch die blockunspezifische Funktionalisierung bei *BBSiP*-Polymeren eine Rolle spielen. Bedingt durch die Tatsache, dass Polybutadien nie ausschließlich 1,2- oder 1,4- verknüpft ist, sind auch in dem „Verschlaufungsblock“ haftvermittelnde Gruppen, die an die Metalloberfläche anbinden können. Dadurch scheint die Verschlaufung gestört. Außerdem besteht die Möglichkeit, dass eine *in-situ*-Vernetzung die Verankerung der Phosphonsäureestergruppen auf der Metalloberfläche stört oder verhindert. Ein sequentieller Aufbau des Verbundes wurde ebenfalls versucht. Dabei wurde Haftvermittlerlösung auf eine vorbehandelte Stahlplatte

gegeben und diese ohne Kautschuk erhitzt, um die Verankerung der Phosphonsäureestergruppen zu bewirken. Anschließend wurde versucht, den Kautschuk „anzuvulkanisieren“. Allerdings scheinen die Doppelbindungen der *BBSiP*-Polymere beim ersten Heizen zu vernetzen. Damit sind sie anschließend nicht mehr in der Lage mit der Matrix in Wechselwirkung zu treten. Eine Unverträglichkeit der „Verschlaufungsblöcke“ mit der Matrix ist auszuschließen. Als Kautschuk wurde B_{72}^{10} verwendet, das mit den überwiegend 1,4-verknüpften Blöcken der Blockcopolymere verträglich sein sollte.

Da kein vergleichbarer Erfolg zu den Versuchen mit *SBSiP*-Polymeren beobachtet werden konnte, wurden keine weiteren Versuche mit *BBSiP*-Polymeren durchgeführt.

Prinzipiell konnte in diesem Kapitel gezeigt werden, dass eine Schicht $S_{64}B_{53}^{85}Si_{99}P_{58}$ zwischen Polystyrol und Stahl, unter bestimmten Bedingungen angebracht, die Haftung der Materialien aufeinander enorm erhöht. Genauere Aussagen über die Haltbarkeit der Polymer-Metall-Verbünde waren aufgrund der hier beschriebenen Handversuche nicht möglich. Es musste ein Versuchsaufbau gefunden werden, bei dem Probekörper zugänglich sind, die einerseits reproduzierbar sind und andererseits mit einer konventionellen Zugprüfmaschine untersucht werden können. Neben der Wahl einer Prüfmethode war damit ebenfalls eine reproduzierbare Auftragung des Haftvermittlers gefragt. Im folgenden Kapitel wird zuerst die Wahl einer Prüfmethode erläutert.

8.1.2. Wahl einer Prüfmethode

In Kapitel 7 wurde beschrieben, dass es verschiedene Prüfmethoden für die unterschiedlichsten Verbundwerkstoffe bzw. die Verbünde zweier Stoffe gibt. Wird von einem klassischen 90°-Zugversuch ausgegangen, bedeutet dies für das vorliegende System: Ein Werkstück aus Stahl, und ein Werkstück aus Polystyrol, würden auf einer Stirnseite verklebt und anschließend der Verbund in einer Zugprüfmaschine untersucht. Daraus ergibt sich für einen entsprechenden Prüfkörper das in Abbildung 56 gezeigte schematische Aussehen.



Abb. 56: Schematischer Prüfkörper eines klassischen 90 ° Zugversuchs mit einer unflexiblen Verklebung (hier rot dargestellt).

Bei einem Polystyrol-Stahl-Verbund ist die stirnseitige Verklebung, hier rot dargestellt, unflexibel. Damit ist es nahezu unmöglich, den Prüfkörper in eine konventionelle Zugprüfmaschine ohne ungewollte Verspannung einzuspannen, die das Ergebnis verfälschen und eventuell sogar zu einem Versagen vor dem eigentlichen Versuch führen würde. Weiterhin stellt das Anspritzen des Polystyrols in dieser Geometrie für den Labormaßstab einen enormen Aufwand dar. Würden Stahl und Polystyrol, entsprechend einem Zug-Scherversuch, versetzt gefügt, bleiben die Probleme analog. Zusätzlich gibt es eine Vielzahl an verschiedenen Prüfkörpergeometrien, die für diverse Prüfungen eingesetzt werden. Es konnte allerdings keine gefunden werden, die die für dieses System nötigen Eigenschaften aufweist.

Deshalb wurde eine eigene Methode entwickelt, um die Wirkung der dargestellten Haftvermittler mechanisch prüfen zu können. Die Hauptprobleme sind dabei, dass eine Polymerschmelze notwendig ist und der Prüfkörper in der Zugprüfmaschine flexibel eingespannt werden muss.

Entwicklung einer neuen Prüfmethode

Im Labormaßstab lässt sich eine Polymerschmelze am leichtesten erzeugen, indem das Polymer in einem Gefäß über seine Glas- bzw. Schmelztemperatur erhitzt wird. Ein definiertes Umfüllen oder Verarbeiten der Polymerschmelze ist ohne Spritzgussmaschine nahezu unmöglich. Deshalb konnte nicht das Polystyrol an den Stahl angepumpt werden, sondern das Polystyrol wurde in einer passenden Form geschmolzen und der imprägnierte Stahl in einem „dipmoulding-Verfahren“ in die Schmelze gegeben. Nach Abkühlen wurde der Prüfkörper erhalten.

Als Form für die Polystyrolschmelze boten sich Reagenzgläser an. Darin kann ein definierter Polystyrolschmelzkörper erhalten und der Schmelzkörper leicht aus der Form entnommen werden. Als Stahlteil wurde ein gekürzter Schweißdrahtstab verwendet. Um einen Prüfkörper zu erhalten, wurde der Stahlstab per dipmoulding in eine Polymerschmelze eingebracht. Der Stab wurde mit einer Halterung bis zum Erstarren der Schmelze fixiert, so dass er senkrecht zum Polymer steht. Abbildung 57 zeigt das Bild eines solchen Prüfkörpers.



Abb. 57: Prüfkörper durch dipmoulding aus einem Stahlstab senkrecht in einer Polystyrolmatrix ohne instabile Fugestelle.

Ein Prüfkörper mit gezeigter Geometrie, ähnelt einem für Zug-Scher-Versuche verwendeten Prüfkörper. Um den Probekörper in eine Zugprüfmaschine spannungsfrei einspannen zu können, wurde eine spezielle Aufhängung entworfen, die den gezeigten Prüfkörper aufnehmen kann. Abbildung 58 zeigt die Klemmung mit eingespannter Probe.

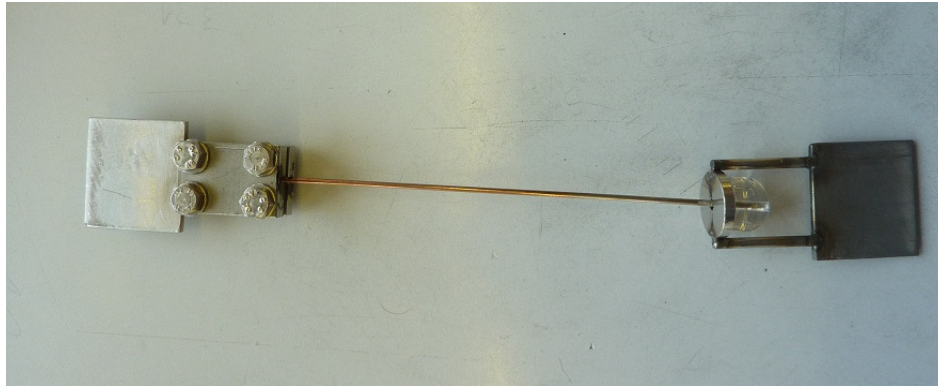


Abb. 58: Prüfkörper mit Kupplung für Zugprüfmaschinen; flexibel aufgehängt, somit wird der Prüfkörper beim Einspannen nicht beschädigt.

Wie in dem Bild zu sehen, wurde der Stahlstab durch eine Öse gezogen, die an einer Halterung befestigt ist, die problemlos von der Klemmung einer Zugprüfmaschine aufgenommen werden kann. Der Stahlstab wurde an seinem oberen Ende ebenso mit einer solchen Halterung verbunden. Damit kann mittels einer Zugprüfmaschine der Stahlstab aus dem Polystyrolteil gezogen und die Kraft gemessen werden, die dazu nötig ist. Der Stab ist an der Öse leicht flexibel, aber sobald Zug auf das System gegeben wird, wird er im 90 ° Winkel aus der Polymermatrix gezogen.

In diesem Kapitel ist gezeigt worden, dass es mit einer neuen Prüfgeometrie und Probenaufhängung möglich ist, einen Stahl-Polystyrol-Verbund zerstörungsfrei in einer Zugprüfmaschine einzuspannen und einer mechanischen Prüfung auszusetzen. Damit ergibt sich eine reproduzierbare mechanische Prüfmethode, die auf andere Polymer-Metall-Verbünde übertragbar sein sollte.

8.1.3. Herstellung der Prüfkörper eines Verbunds mit Haftvermittler

Neben einer Prüfmethode sind reproduzierbare Prüfkörper entscheidend. Da es sich neben der neuartigen Prüfmethode auch um neuartige Prüfkörper handelt, ist ihre Darstellung im Folgenden erläutert. Eine allgemeine detailliertere Vorschrift zur Erstellung der Prüfkörper findet sich in Kapitel 10.1.2.

Einen definierten Schmelzkörper aus einem Polymer in einem Reagenzglas herzustellen, ist für klassische Thermoplaste, wie z.B. Polystyrol, meist unproblematisch. Es wurde eine definierte Menge Polymergranulat in genormten Reagenzgläsern so aufgeschmolzen, dass es zu blasenfreien Schmelzen kommt.

Die Metallstäbe wurden mit Schmirgelpapier vorbehandelt, daraufhin mit Säure geätzt und mit THF entfettet. Nach dieser Prozedur wurde der Stahl möglichst schnell mit einer Haftvermittlerlösung benetzt, um zu verhindern, dass die gereinigte Oberfläche wieder verschmutzt wird. Mit dieser Oberflächenvorbehandlung sollte ein üblicher Prozess der Metallvorbehandlung nachvollzogen werden. Industriell wird meist sandgestrahlt, geätzt und

entfettet. Vor allem der Schritt des Entfettens ist für eine erfolgreiche Haftvermittlung entscheidend, da Fette aller Art als Trennmittel fungieren.

Das Aufbringen des Haftvermittlers erfolgte mittels eines Dip-Coating-Verfahrens, ähnlich einer von DANISMANN verwendeten Variante.^[44] Dabei wurden die Stahlstäbe für eine definierte Zeit in einer definierten Lösung des Haftvermittlers belassen und anschließend langsam herausgezogen. Das Lösungsmittel wurde analog zu den Handversuchen bei RT abgedampft.

Zur Darstellung des eigentlichen Verbunds wurde ein vorbehandelter, imprägnierter Metallstab in ein Reagenzglas gestellt, eine definierte Menge Polymergranulat zugegeben und in dem Reagenzglas aufgeschmolzen. Durch langsames Abkühlen wurde verhindert, dass das Matrixpolymer durch Spannungsbildung beim Abkühlen bricht. Nach Entfernen des Reagenzglases wurde ein Prüfkörper erhalten. Im Weiteren wird ein Prüfkörper der nach oben erläuterten Verfahren hergestellt wurde als Standardprüfkörper bezeichnet.

8.2. Blindproben

In Kapitel 8.1. ist die Entwicklung einer neuen Prüfmethode für Haftvermittler im System Stahl/Polystyrol-Verbünde gezeigt. Da es sich dabei um eine neue Methode handelte, waren keine Vergleichs- oder Erfahrungswerte vorhanden. Deshalb wurde, um Eckdaten für das System zu sammeln, begonnen eine Reihe an Blindproben zu testen.

Zur Erstellung von Blindproben für das System Polystyrol/Stahl wurden Standardprüfkörper aus den Materialien erstellt. Allerdings wurde kein Haftvermittler auf dem Stahl aufgetragen. Die Stäbe wurden direkt nach dem Waschen mit THF in das Reagenzglas gegeben und mit Polystyrol umschmolzen.

Die Proben wurden in eine Zugprüfmaschine eingespannt und Zug-Dehnungsdiagramme wurden aufgezeichnet. In Abbildung 59 sind die Zug-Dehnungsdiagramme der Blindproben gezeigt.

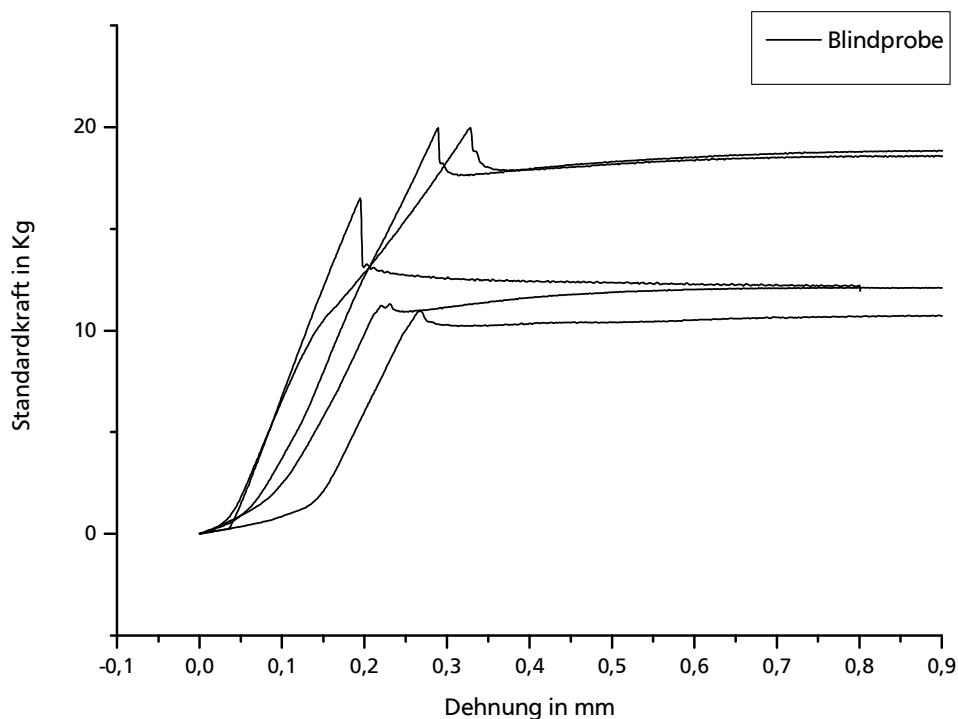


Abb. 59: Zugdehnungsdiagramme der Blindproben.

Die Gestalt der Kurven der Blindproben ähnelt sich. Damit kann vorausgesetzt werden, dass die Proben durch gleiche Vorbereitung des Stahls und Schmelzen des Polystyrols vergleichbar sind. Es ist deutlich zu sehen, dass die Kraft mit der Wegstrecke stetig zunimmt. Dieser Bereich spiegelt wider, dass an dem Stab in der Matrix gezogen wurde, die Kraft nahm zu, der Stab wurde durch Adhäsionskräfte in der Matrix festgehalten. Am Maximum der Kurve wurde der Stab aus der Matrix „gebrochen“. Die primäre Haftung wurde an diesem Punkt überwunden. Dabei sank die Kraft deutlich ab und anschließend wurde der Stab bei verminderter Adhäsion aus der Matrix gezogen. Besonders interessant ist für das vorliegende System das Maximum, der Punkt an dem der Verbund versagt. Tabelle 16 in Kapitel 10.8. gibt die Werte der Maxima der Zugkraft bzw. Dehnung in kg bzw. mm an. Wird der Mittelwert für die maximalen Zugkräfte der Blindproben ermittelt, ergibt sich ein Wert von 15,8 kg. Für Vergleiche mit haftvermittelten Proben wurde in den folgenden Diagrammen der Versuch aufgetragen, der diesem Wert am nächsten kam. Die Dehnungswerte sind für die spröde brechende Polystyrolmatrix nicht von Interesse und nur der Vollständigkeit halber aufgeführt.

8.3. Zugversuche mit $S_{64}B_{53}^{85}Si^{99}P^{58}$ als Haftvermittler im System Polystyrol/Stahl

8.3.1. Versuche mit imprägnierten Zugstäben ohne Nachbehandlung

In einer Versuchsreihe wurden Standardprüfkörper des Polystyrol/Stahl-Systems nach der allgemeinen Vorschrift erstellt. Als Haftvermittler kam $S_{64}B_{53}^{85}Si^{99}P^{58}$ zum Einsatz. Die Prüfkörper wurden mit einer Zugprüfmaschine untersucht, die Ergebnisse sind in Abbildung 60 gezeigt.

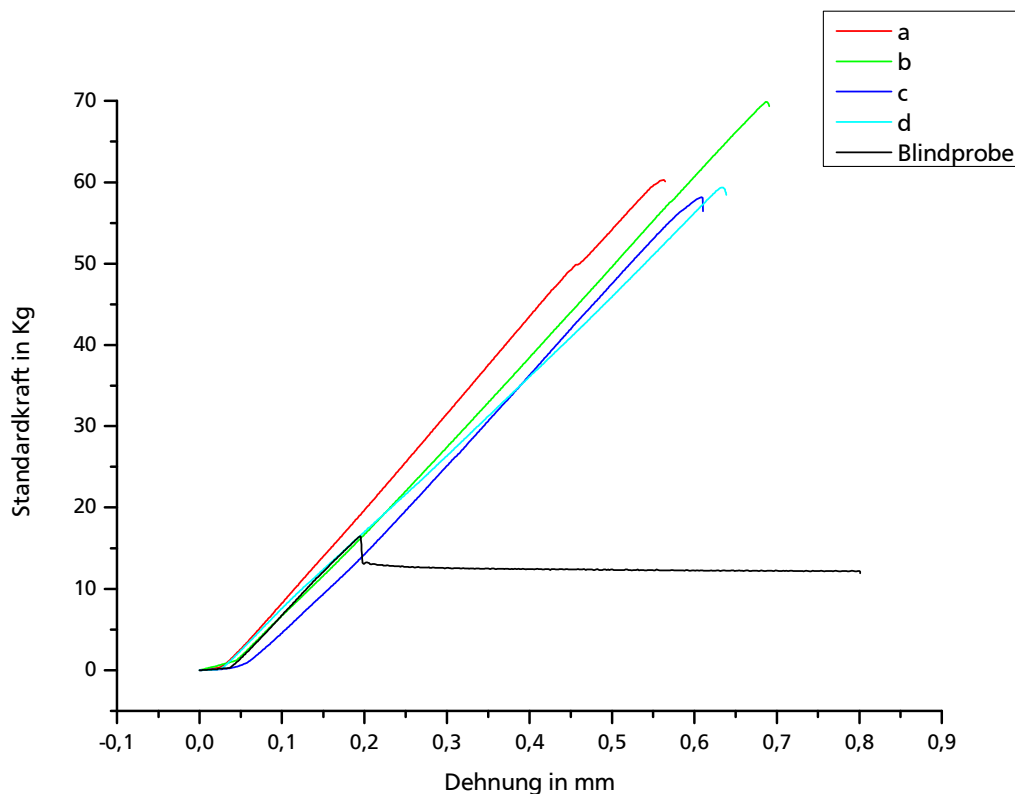


Abb. 60: Ergebnisse der Zugprüfung mit $S_{64}B_{53}^{85}Si^{99}P^{58}$ als Haftvermittler aus einer Lösung mit 30 g/l.

Es ist deutlich zu erkennen, dass die Kraft, die nötig ist, um den Stahlstab aus der Polystyrolmatrix zu ziehen, signifikant größer ist, als bei den Blindproben. Damit konnte die Beobachtung aus dem Handversuch bestätigt und nun sogar quantifiziert werden. Werden wieder die Maxima der einzelnen Kurven betrachtet, ergibt sich ein Mittelwert von 62,3 kg. Das bedeutet eine Steigerung der benötigten Zugkraft um das 3,9 fache im Vergleich zum Mittelwert der Blindproben. Wird davon ausgegangen, dass der höchste Wert von der Probe stammt, die am wenigsten Fehlstellen aufweist, wird sogar eine Verbesserung der Haftung um das 4,4 fache erreicht. In Tabelle 19 in Kapitel 8.9.1. sind die Maxima der Zug-Dehnungs-Diagramme für dieses System gezeigt.

In den Zugdehnungsdiagrammen wird das Versagen des Verbunds makroskopisch nur durch das Maximum der Zugdehnungskurven beschrieben. Die Steigung der Kurve am Anfang setzt sich zusammen aus dem E-Modul des Stahls und dem Schubmodul des Polystyrols. Aus dieser Steigung sind allerdings keine Rückschlüsse auf die Festigkeit des Verbunds möglich, da die Steigung in allen Kurven ähnlich ist, unabhängig davon ob ein Haftvermittler benutzt wurde oder nicht.

Für den Mechanismus des Verbundaufbaus, betrachtet an der Phasengrenzfläche, sind verschiedene Situationen möglich. Wird angenommen, dass ein Dip-Coating-Verfahren eine Monoschicht des Haftvermittlers auf dem Stahl ergibt, spielt die Konzentration der Haftvermittlerlösung beim Dip-Coating-Verfahren keine Rolle. Die Phosphonsäureestergruppen organisieren sich selbstständig so, dass sie eine geschlossene Schicht auf der Oberfläche des Stahls bilden und ihre Reste und die Polystyrolsegmente in die dem Stahl

abgewandte Richtung zeigen.^{[42],[43]} Wird ein so imprägnierter Stahlstab mit Polystyrol umschmolzen, werden die Phosphonsäureestergruppen über P-O-Metall-Bindungen an den Stahl angebunden und die Polystyrolsegmente verschlaufen mit dem Matrixpolymer. Dies entspricht der idealisierten Vorstellung der Phasengrenzfläche aus Abbildung 54.

Wird jedoch angenommen, dass ein Dip-Coating-Verfahren keine Monoschicht des Haftvermittlers auf dem Stahl ergibt, ist davon auszugehen, dass die unterste Schicht mit den Phosphonsäuregruppen in Richtung Stahl zeigt und darauf weitere Schichten des Haftvermittlers lamellar angeordnet liegen (vgl. TEM-Bilder in Abbildung 49). Dabei werden die Phosphonsäureestergruppen der untersten Schicht an den Stahl angebunden. Für den weiteren Sachverhalt ergaben sich zwei Theorien. Einerseits ist es möglich, dass die überschüssigen Haftvermittlermoleküle beim Schmelzprozess in die Matrixschmelze migrieren und daraufhin der Polystyrolblock der so gebildeten Monoschicht mit der Matrix verschläuft. Dies entspricht ebenfalls der idealisierten Vorstellung der Phasengrenzfläche.

Andererseits ist es möglich, dass die „überschüssigen“ Schichten durch die Hitze der Polymerschmelze über P-O-P-Brücken vernetzt werden. Durch Phasenseparation der verwendeten Blockcopolymere könnte sich eine Schichtenfolge auf der Oberfläche ergeben, bei der die unterste Schicht aus Phosphonsäuregruppen besteht, darauf eine verschlaufte Schicht Polystyrolblöcke folgt, der eine vernetzte Phosphonsäureestergruppenschicht folgt. Diese Folge wiederholt sich bis zuletzt eine Schicht aus Polystyrolblöcken folgt, die mit dem Matrixpolymer verschläuft. Es ist auch denkbar, dass beide Theorien nebeneinander vorliegen. Beide Theorien sind ähnlich und erklären die haftvermittelnde Wirkung der *SBSiP*-Polymere.

Bei der hier verwendeten Prüfmethode handelt es sich um eine zerstörende Prüfung. Dabei ist vor allem interessant, wie und an welcher Stelle der Haftvermittler bei der Prüfung versagt. Es sind verschiedene Versagensmechanismen möglich. Zum einen kann der Haftvermittler vom Metall getrennt worden sein. Das würde bedeuten, dass die P-O-Metall-Bindungen versagt haben. Zum anderen können die Polystyrolblöcke des Haftvermittlers aus der Polystyrolmatrix gezogen worden sein. Damit hätte die Verschlaufung „versagt“. Außerdem ist es möglich, dass ein Bindungsbruch zwischen dem Styrol- und Butadienblock zum Versagen geführt hat. In einem Schichtaufbau wäre auch ein Versagen in der Phosphonatphase denkbar. Die im Folgenden beschriebenen Versuche zur Mechanik und Oberflächenanalytik an den Bruchstellen sollen diesen Sachverhalt klären.

8.3.2. Versuche mit nachbehandelten imprägnierten Zugstäben

Es konnte gezeigt werden, dass der Einsatz von $S_{64}B_{53}^{85}Si^{99}P^{58}$ als Haftvermittler zu einer nennenswerten Verbesserung der Haftung führt. Dabei ist es nötig, dass der Haftvermittler auf dem Stahl erhitzt wird, bevor er seine haftvermittelnde Wirkung zeigt. Damit sollte der Haftvermittler keine Wirkung zeigen, wenn der Metallstab nach dem Abtrocknen des aufgedippten Haftvermittlers direkt mit THF gewaschen wird. Es war zu prüfen, ob in diesem Fall der Haftvermittler vom Metallstab abgespült wird.

Dazu wurden Standardprüfkörper wie oben beschrieben hergestellt. Allerdings wurden die Metallstäbe nach dem Trocknen des Haftvermittlers mit THF gewaschen. Dazu wurde das Lösungsmittel über die Stäbe laufen, gelassen ohne eine mechanische Kraft aufzuwenden. Nach dem Einschmelzen in Polystyrol wurden die Standardprüfkörper mit einer

Zugprüfmaschine vermessen. Die Werte liegen im Bereich derer, die für die Blindproben erhalten wurden. Die Zugdehnungsdiagramme ähneln stark denen der Blindproben. Die Ergebnisse lassen schließen, dass der Haftvermittler durch das organische Lösungsmittel vom Stahl abgespült wurde, also zu diesem Zeitpunkt nicht kovalent angebunden war.

Ob der Haftvermittler durch Selbstorganisation aus der Lösung eine Monoschicht auf der Oberfläche bildet oder schlicht als Rückstand nach Abdampfen des Lösungsmittels zurückbleibt, ist mit diesem Experiment nicht zu klären. Sollte die Haftvermittlerschicht ein Rückstand der Lösung sein, ist nicht zwingend von einer Monoschicht auszugehen, sondern eher von einem schichtartigen lamellaren Aufbau.

Um nähere Informationen darüber zu erhalten, wurde das folgende Experiment durchgeführt. Standardprüfkörper wurden, wie oben beschrieben, mit zwei unterschiedlichen Nachbehandlungen der Zugstäbe hergestellt: Anfänglich wurden die Zugstäbe nach dem Aufbringen des Haftvermittlers für 3 min auf 220 °C erhitzt. Ein Teil der Zugstäbe wurde nach Erkalten direkt mit Polystyrol umschmolzen. Ein anderer Teil wurde zusätzlich vor dem Umschmelzen mit THF gewaschen. Bei diesen Versuchen ist davon auszugehen, dass der Block des Haftvermittlers, der Phosphonsäureestergruppen trägt, beim Heizen der Zugstäbe an den Stahl angebunden wird. Abbildung 63 zeigt die Ergebnisse im Vergleich zu den Versuchen mit gewaschenen Zugstäben und den Blindproben.

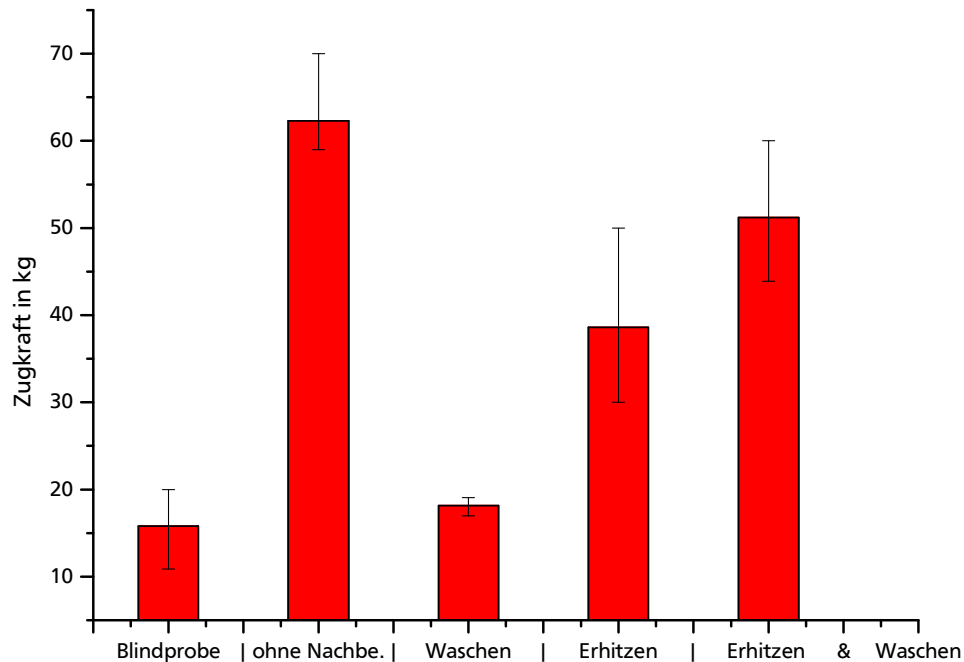


Abb. 61: Überblick der Zugkraftmaxima mit Fehlerbalken bezogen auf die Art der Nachbehandlung der Zugstäbe.

Die Ergebnisse für die Proben mit erhitzten und direkt umschmolzenen Zugstäben streuen stärker als bei den anderen Proben, lassen jedoch einen gewissen Trend erkennen. Nach dem Erhitzen zeigt das Blockcopolymer eine haftvermittelnde Wirkung, die sich nach dem Abspülen sogar verstärkt. Daraus lässt sich schließen, dass keine Monoschicht vorliegt, denn dann sollte das Ergebnis vor und nach dem Abspülen gleich sein.

Wird davon ausgegangen, dass keine Monoschicht vorliegt, sondern ein schichtartiger Aufbau, kann die Verbesserung der haftvermittelnden Wirkung wie folgt erklärt werden. Wird ein schichtartiger Aufbau des Blockcopolymers auf der Metalloberfläche erhitzt, werden die Phosphonsäureestergruppen der untersten Schicht am Metall verankert. Die Polystyrollamellen verschlaufen und die Phosphonsäureesterlamellen vernetzen. An der obersten Schicht könnte sich eine unregelmäßige Oberfläche aus Polystyrol- und Phosphonsäureestersegmenten bilden (Abbildung 62). Beim Umschmelzen mit Polystyrol würden die Polystyrolsegmente mit der Matrix verschlaufen. Dieser Vorgang wäre allerdings durch die Phosphonfehlstellen gestört, die aufgrund ihrer Vernetzung nicht oder nicht vollständig in die Matrix migrieren können. Dadurch kommt es zu einer verminderten haftvermittelnden Wirkung.

Wird der Zugstab nach dem Erhitzen allerdings mit THF gewaschen, wird ein Teil der Phosphonfehlstellen aus der obersten Polystyrolschicht gelöst. Beim Umschmelzen mit Polystyrol sind in diesem Fall weniger Fehlstellen vorhanden, die die Verschlaufung der Polystyrolblöcke mit der Matrix stören. Somit ergibt sich eine verbesserte haftvermittelnde Wirkung.

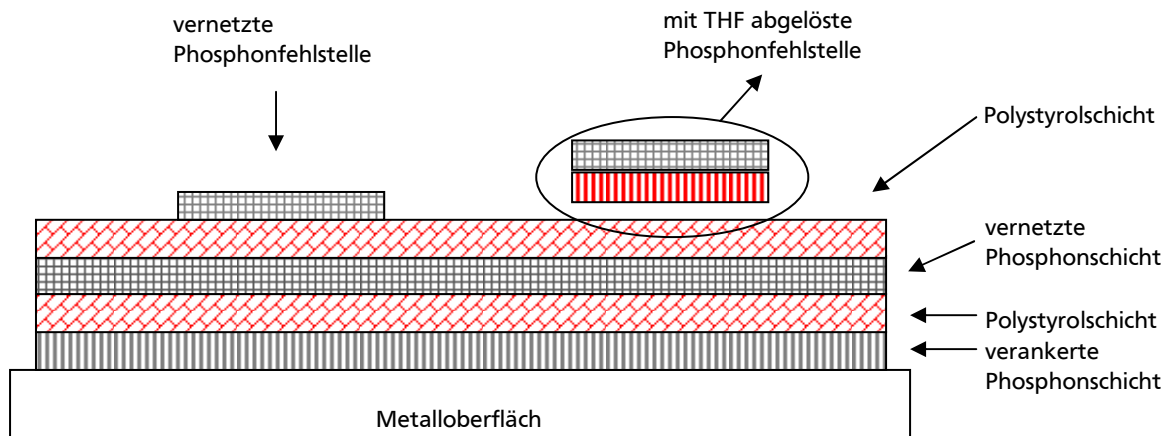


Abb. 62: schematische Darstellung eines schichtartigen lamellaren Aufbaus des Haftvermittlers aus der Metalloberfläche bei Zugstäben mit Nachbehandlung: Erhitzen (links) und Erhitzen/Abwaschen rechts.

Mit den vorliegenden Versuchen konnte gezeigt werden, dass der Haftvermittler erst nach Hitzeeinwirkung mit dem Metall verbunden ist,^[44] da es nach dem Erhitzen des imprägnierten Stabs nicht mehr möglich war, den Haftvermittler abzuwaschen. Wird die Anbindung des Haftvermittlers an die Polystyrolmatrix betrachtet, unterstützen die Ergebnisse eher die Theorie der Migration und Verschlaufung, wie oben beschrieben. Die haftvermittelnde Wirkung ist im Vergleich bei den Versuchen ohne Nachbehandlung am besten. Dies kann erklärt werden, wenn davon ausgegangen wird, dass durch die Nachbehandlungen intrinsische Fehler auftreten, die nicht vorkommen, wenn das System „sich selbst überlassen“

wird. Als Fehlerquellen könnten hier die Temperaturprofile beim Erhitzen ohne Umschmelzen, das Waschen und das Dip-Coat-Verfahren genannt werden. Eine Monoschicht für den Fall ohne Nachbehandlung ist weiterhin nicht auszuschließen, wird davon ausgegangen, dass die Migration der Haftvermittlermoleküle schneller von statten geht als die Vernetzung der Phosphonsäureestergruppen.

8.3.3. Versuche mit verschiedenen Konzentrationen der Diplösung

Die bisher beschriebenen Versuche basieren ausschließlich auf Haftvermittlerlösungen der Konzentration 30 mg/ml. Deshalb wurde in weiteren Versuchen die Abhängigkeit der Konzentration der Haftvermittlerlösung beim Dip-Coating-Verfahren bezüglich der haftvermittelnden Eigenschaften der Verbünde untersucht. Damit sollte eine Aussage über die Schicht des Haftvermittlers auf dem Stahl nach dem Dip-Coating-Verfahren möglich sein.

Für Untersuchungen zur Konzentrationsabhängigkeit wurden Haftvermittlerlösungen mit den Konzentrationen 0,03; 0,3; 3; 15 und 50 mg/ml hergestellt. Mit allen Konzentrationen wurden die Versuche aus Kapitel 6.3.1. nachvollzogen. Für die Standardprüfkörper, die mit Haftvermittlerlösungen der Konzentrationen 0,03 und 0,3 mg/ml angefertigt wurden, konnte in Zugdehnungsversuchen kein Unterschied zu den Blindproben festgestellt werden. Es wurde in keinem Fall eine erhöhte haftvermittelnde Wirkung festgestellt.

Werden die Ergebnisse für die Versuche mit den Konzentrationen von 3; 15 und 50 mg/ml betrachtet, ergibt sich eine deutliche Abhängigkeit der Zugkraftmaxima bezüglich der Dipkonzentration. Abbildung 63 zeigt exemplarisch Zugdehnungsdiagramme die für ihre jeweilige Konzentration dem Mittelwert der Zugkraftmaxima am nächsten kommen im Vergleich zu dem Ergebnis für 30 mg/ml.

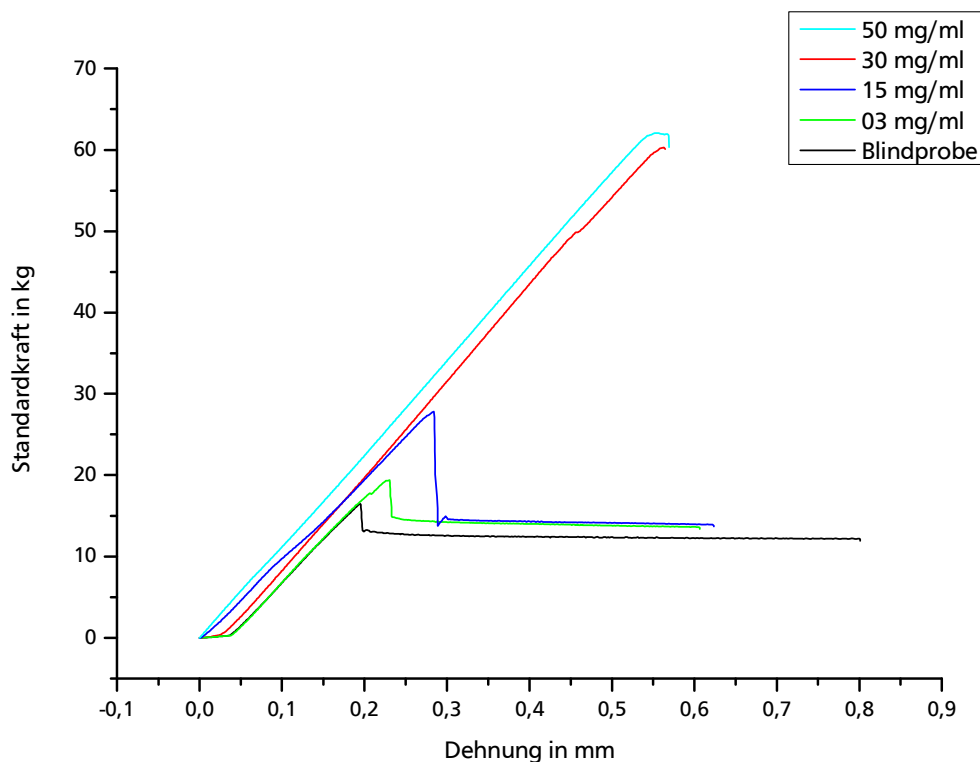


Abb. 63: Ergebnisse der Zugprüfung mit Haftvermittler aus einer Lösung mit 3, 15, 30 und 50 mg/mL ohne Nachbehandlung im Vergleich.

Das Ergebnis für Standardprüfkörper mit der Konzentration 3 mg/ml ergibt eine deutlich verminderte haftvermittelnde Wirkung im Vergleich zu einer Konzentration von 30 mg/ml. Zusätzlich lässt sich ersehen, dass die Proben minimale aber signifikant bessere Werte zeigen als die Blindproben.

Die Maxima der Zugdehnungskurven für die Proben bei einer Konzentration der Haftvermittlerlösung von 15 mg/ml liegen deutlich zwischen den Werten für Prüfkörper, die aus Lösungen mit 3 bzw. 30 mg/ml erstellt wurden. Die haftvermittelnde Wirkung ist mit einer Halbierung der Dip-Coat-Konzentration ebenfalls halbiert worden.

Werden die Zugkraftmaxima der Zugdehnungskurven für die Proben bei einer Konzentration der Haftvermittlerlösung von 50 mg/ml betrachtet, liegen diese im Bereich derer, die für eine Dip-Coat-Konzentration von 30 mg/ml erhalten wurden. Somit ist von einem Bereich der Sättigung der haftvermittelnden Wirkung für die durchgeführten Versuche ab einer Dip-Coat-Konzentration von 30 mg/ml auszugehen. Abbildung 64 zeigt die Mittelwerte der Zugkraftmaxima, aufgetragen gegen die Dip-Coat-Konzentration für Standardprüfkörper.

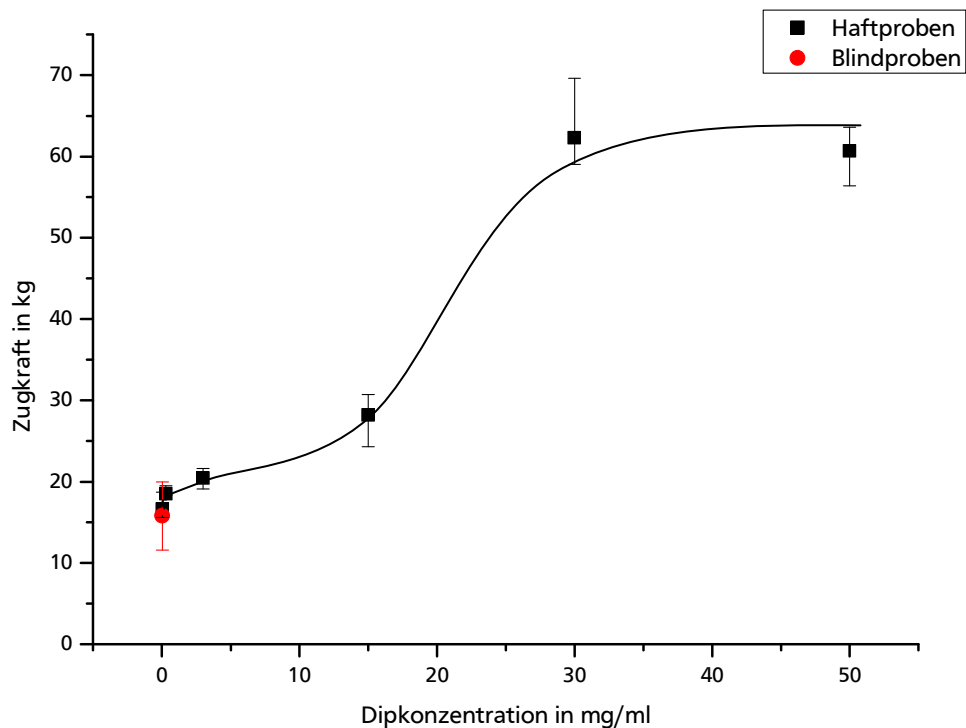


Abb. 64: Auftragung der Zugkraft abhängig von der Dip-Coat-Konzentration; die Linie im Graphen ist nicht mathematisch relevant, sondern dient nur zur Führung der Augen des Betrachters.

Die Abhängigkeit der haftvermittelnden Wirkung bezüglich der Dip-Coat-Konzentration lässt sich erklären, wenn berücksichtigt wird, dass das Aufziehen des gelösten Blockcopolymers auf die Stahloberfläche im Dip-Coating-Verfahren konzentrationsabhängig ist. Bei niedrigen Konzentrationen zieht das Blockcopolymer nicht sauber auf der Oberfläche auf, wodurch es zu Fehlstellen kommt und die haftvermittelnde Wirkung im Verbund herabgesetzt wird. Ab einer Konzentration von 30 mg/ml bildet sich eine geschlossene Schicht, und die haftvermittelnde Wirkung läuft in eine Sättigung. Auch anhand dieser Versuche kann geschlossen werden, dass nicht eine Selbstorganisation der Blockcopolymere aus der Lösung die Ausbildung einer Monoschicht bewirkt, sondern dass der Haftvermittler als Rückstand nach Abdampfen des Lösungsmittels auf der Oberfläche verbleibt.

8.4. Vergleichsversuche mit verschiedenen Blockcopolymeren als Haftvermittler

Für ein neues System ist es von Interesse, verschiedene Haftvermittler oder potentielle Haftvermittler vergleichend zu testen. Diese Vergleichsversuche sind im Folgenden gezeigt. So wurden kommerzielle, chemisch ähnliche und anderweitig funktionalisierte Polymere als Haftvermittler getestet. Die Versuche wurden für das System Stahl/Polystyrol mit oben beschriebenen Standardprüfkörpern, soweit nicht anders beschrieben, ohne Nachbehandlung der Zugstäbe durchgeführt. Die Haftvermittler wurden jeweils aus einer Lösung in THF mittels Dip-Coating aufgetragen. Die Konzentration der Haftvermittlerlösung lag jeweils bei 30 mg/ml. In den jeweiligen Unterkapiteln sind die Zug-Dehnungs-Kurven gezeigt. Die Maxima

der Zugkräfte mit den zugehörigen Werten der Dehnung sind in Kapitel 10.10. tabellarisch dargestellt.

8.4.1. Versuche mit $S_{71}B_{10}^{44}Si^{99}P^{73}$ als Haftvermittler

Ein interessanter Vergleich zu dem bisher ausführlich untersuchtem System mit $S_{64}B_{53}^{85}Si^{99}P^{58}$ als Haftvermittler ist, wie die haftvermittelnde Wirkung sich ändert, wenn anstatt eines nahezu symmetrischen Blockcopolymers ein asymmetrisches als Haftvermittler eingesetzt wird. Beim Einsatz eines asymmetrischen Blockcopolymers mit kürzerem funktionalisiertem Block, sollte eine höhere Pfropfdichte möglich sein. Damit wären insgesamt mehr Verschlaufungen mit dem Matrixpolymer zu erwarten. Es war zu klären, ob daraus eine Erhöhung der haftvermittelnden Kraft resultiert. Dafür wurde das in dieser Arbeit synthetisierte $S_{71}B_{10}^{44}Si^{99}P^{73}$ als Haftvermittler eingesetzt. Abbildung 65 zeigt die Zug-Dehnungs-Kurven dieser Versuchsreihe.

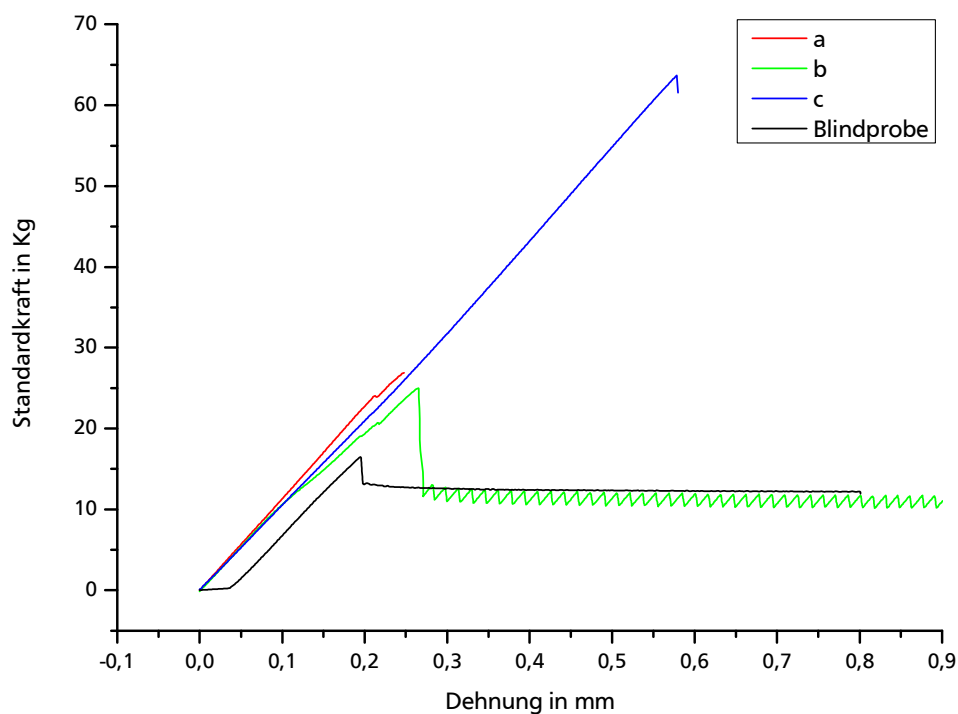


Abb. 65: Zugdehnungskurven zu den Versuchen mit $S_{71}B_{10}^{44}Si^{99}P^{73}$ als Haftvermittler.

Dem Zugdehnungsdiagramm kann entnommen werden, dass in dieser Versuchsreihe stark streuende Ergebnisse erzielt wurden. Die Zugmaxima von zwei der drei Proben liegen im Bereich um 26 kg eng beieinander. Diese Werte liegen um das 1,6 fache höher als der Durchschnitt der Blindproben. Die dritte Probe andererseits ergibt ein Zugmaximum von 63,5 kg das genau im Bereich der Werte für $S_{64}B_{53}^{85}Si^{99}P^{58}$ liegt. Wird davon ausgegangen, dass die dritte Probe eine ideale Haftvermittlung widerspiegelt, kann durch ein asymmetrisches

Blockcopolymer eine vergleichbare Haftvermittlung erzielt werden wie mit einem ähnlichen symmetrischen. Allerdings nimmt die Reproduzierbarkeit ab. Ein Grund dafür könnte die Mikrophasenmorphologie des asymmetrischen Blockcopolymers sein, die sich nach dem Abdampfen des Lösungsmittels ausbildet. Es ist davon auszugehen, dass der funktionalisierte Butadienblock hierbei mizellar in einer Polystyrolmatrix vorliegt, so dass die Phosphonsäureestergruppen keinen Kontakt zur Metalloberfläche haben. Das würde bedeuten, dass die Zahl der Ankergruppen in diesem Fall stark davon abhängt, wie viele Phosphonsäureesterblöcke sich nach dem Auftragen „zufällig“ an der Metalloberfläche befinden. Dadurch wäre die Streuung der Ergebnisse in dieser Versuchsreihe zu erklären.

8.4.2. Versuche mit $S_{64}B_{53}^{85}Si^{99}P^{20}$ als Haftvermittler

Neben einer Variation des Blocklängenverhältnisses sind ebenfalls Versuche bezüglich des Einflusses des Phosphonierungsgrads auf die haftvermittelnde Wirkung von Interesse. Deshalb wurde auch $S_{64}B_{53}^{85}Si^{99}P^{20}$ als Haftvermittler untersucht, welches sich vom Ersten lediglich durch einen geringeren Phosphonierungsgrad unterscheidet. Wird davon ausgegangen, dass die Phosphonsäureestergruppen die Hauptbindungskräfte zur Metalloberfläche bewirken, ist gleichzeitig davon auszugehen, dass ein Blockcopolymer mit niedrigerem Phosphonierungsgrad eine geringere haftvermittelnde Wirkung zeigt. Die Zugdehnungskurven zu den Versuchen mit $S_{64}B_{53}^{85}Si^{99}P^{20}$ sind in Abbildung 66 gezeigt.

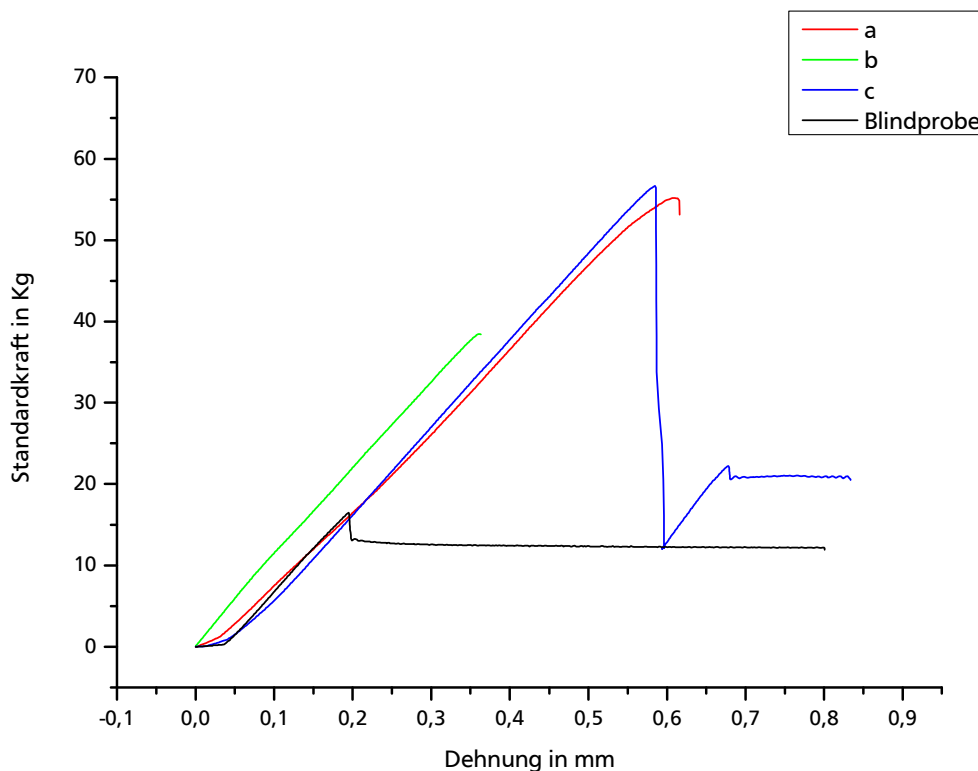


Abb. 66: Zugdehnungskurven zu den Versuchen mit $S_{64}B_{53}^{85}Si^{99}P^{20}$ als Haftvermittler.

Die Zugdehnungskurven verdeutlichen die haftvermittelnde Wirkung von $S_{64}B_{53}^{85}Si^{99}P^{20}$. Der Mittelwert für die Zugkraftmaxima liegt bei 50,3 kg. Das ist deutlich besser als die Blindprobe und entspricht dem 3,2 fachen ihres Wertes. Werden Probe a und c betrachtet, erreichen die Werte fast die von $S_{64}B_{53}^{85}Si^{99}P^{58}$ unter vergleichbaren Bedingungen. Das könnte bedeuten, dass nicht alle vorhandenen Phosphonsäureestergruppen in einem Haftblock als Ankergruppen fungieren und an die Metalloberfläche angebunden werden, und dass es genügt, wenn nur wenige Ankergruppen für eine Anbindung an der Metalloberfläche sorgen

8.4.3. Versuche mit $S_{91} - ran - B_{09}^{85}Si^{99}P^{21}$ als Haftvermittler

In einer weiteren Versuchsreihe wurde untersucht, ob neben Blockcopolymeren aus Polystyrol und funktionalisiertem Polybutadien auch ein ähnliches statistisches Copolymer haftvermittelnde Eigenschaften für das System dieser Arbeit aufweist.

Dazu kam $S_{91} - ran - B_{09}^{85}Si^{99}P^{21}$ als Haftvermittler zum Einsatz. Abbildung 67 zeigt die Zug-Dehnungs-Kurven dieser Versuchsreihe.

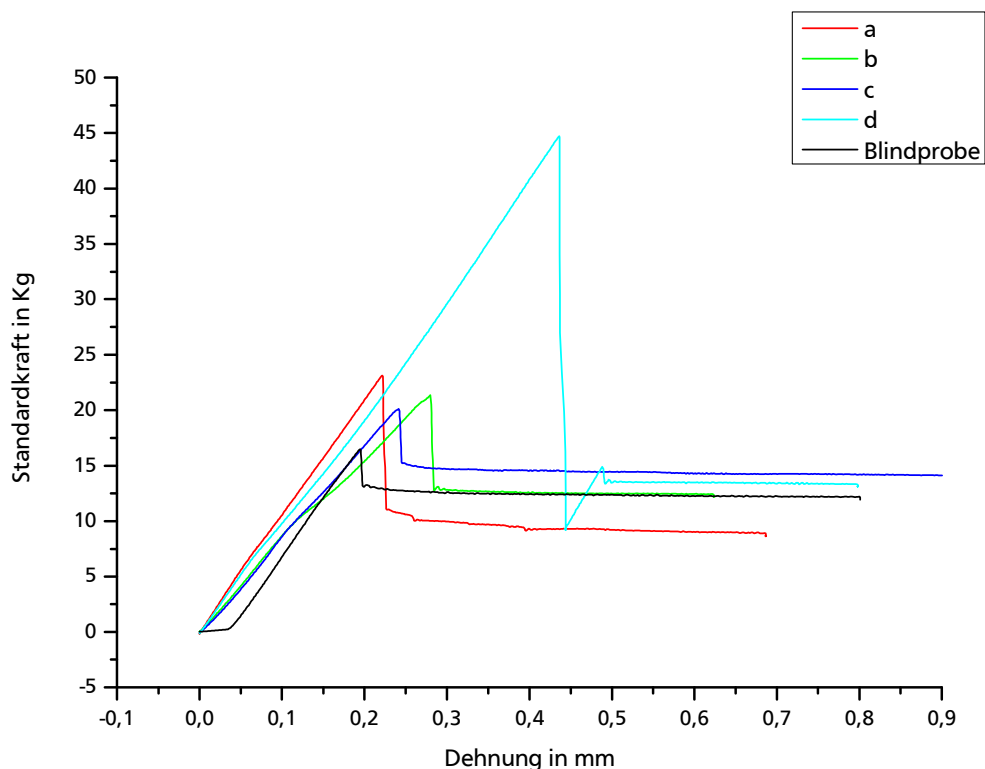


Abb. 67: Zugdehnungskurven zu den Versuchen mit $S_{91} - ran - B_{09}^{85}Si^{99}P^{21}$ als Haftvermittler.

Dem Zugdehnungsdiagramm ist zu entnehmen, dass bei drei der Proben kaum eine haftvermittelnde Wirkung beobachtet werden konnte. Die Zugkraftmaxima liegen bei Probe a-c nur leicht über den Werten für die Blindproben. Wird bei Probe d von einer idealen Haftung

ausgegangen liegt das Zugkraftmaximum bei 44,8 kg und damit ca. 30 % unter dem Wert, der für Proben mit $S_{64}B_{53}^{85}Si^{99}P^{58}$ erhalten wird. Im Vergleich zum besten Zugkraftwert aus der Versuchsreihe mit $S_{64}B_{53}^{85}Si^{99}P^{20}$, das den gleichen Phosphonierungsgrad aufweist, liegt der Wert dieses Systems um ca. 25 % niedriger. Wird der Mittelwert aus allen Versuchen mit $S_{91}-ran-B_{09}^{85}Si^{99}P^{21}$ als Haftvermittler ermittelt, spielt er mit 27,4 kg im Vergleich zu den Werten der Blockcopolymere keine Rolle. Daraus kann geschlossen werden, dass ein Blockcopolymer benötigt wird, um im vorliegenden System die Haftung zwischen Metall und Polymer mit guten Werten zu erhöhen. Ein Grund für die niedrige haftvermittelnde Wirkung ist, dass das statistische Copolymer an mehreren Punkten verankert und deshalb in seiner Beweglichkeit eingeschränkt ist. Somit kann es nicht mit der Matrix verschlaufen wie ein Blockcopolymer. Dies scheint eine entscheidende Rolle bei der Haftvermittlung zu spielen. Eine Unverträglichkeit zwischen $S_{91}-ran-B_{09}^{85}Si^{99}P^{21}$ und dem Polystyrol könnte prinzipiell mit DSC-Untersuchungen gezeigt werden. Hier ist dies nicht möglich, da die Glasstufe von $S_{91}-ran-B_{09}^{85}Si^{99}P^{21}$ bei 93 °C so nahe an der für Polystyrol liegt, dass eine DSC-Untersuchung einer Mischung der beiden Polymere nur eine Glasstufe zeigen würde, ob sie phasenseparieren oder nicht. Auch TEM-Aufnahmen würden nicht weiterhelfen, da ein schlechter Kontrast bei dem niedrigen *BSiP*-Anteil wahrscheinlich keine aussagekräftigen Bilder zulässt.

8.4.4. Versuche mit kommerziellen Blockcopolymeren

Als Verträglichkeitsvermittler in zweiphasigen Systemen wird oft maleiniertes SEBS eingesetzt. Bei SEBS handelt es sich um ein styrolbasiertes Blockcopolymer. Somit passt es genau zu dem hier untersuchten System aus Stahl und Polystyrol. Maleiniertes SEBS enthält Maleinsäureanhydridgruppen, die auf den Ethylen-co-butylen-Mittelblock des SEBS radikalisch gepropft wurden. Carboxylatgruppen sind dafür bekannt, dass sie an Metalloberflächen anbinden. Somit sollten die Maleinsäureanhydridgruppen ähnlich den Phosphonsäureestergruppen reagieren, und die Polystyrolsegmente des SEBS sollten mit der Matrix verschlaufen und daraus eine haftvermittelnde Wirkung resultieren. Maleiniertes SEBS ist kommerziell erhältlich und wurde auf seine haftvermittelnden Eigenschaften im vorliegenden System getestet. Die Zugdehnungskurven der Versuche für maleiniertes SEBS sind in Abbildung 68 gezeigt.

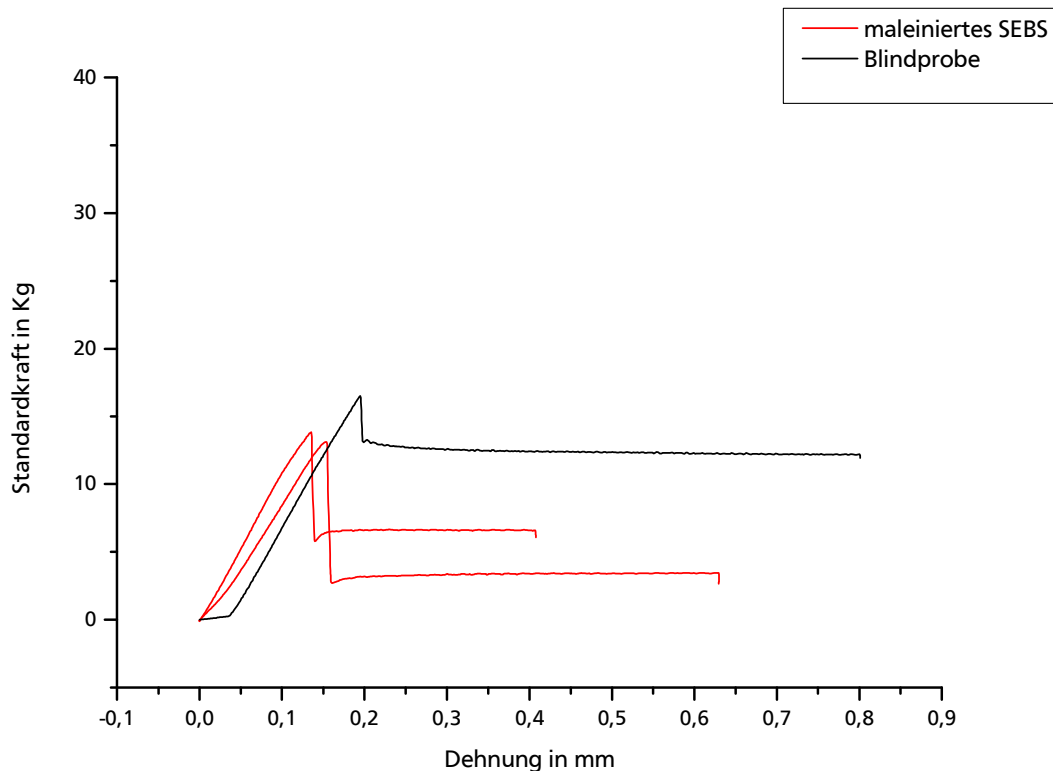


Abb. 68: Zugdehnungskurven zu den Versuchen mit SEBS, bzw. maleiniertem SEBS als Haftvermittler.

Die Kurven verdeutlichen, dass maleiniertes SEBS keine haftvermittelnde Wirkung zeigt. Die Werte der Proben liegen im Bereich der Blindprobe eher leicht darunter. Der Mittelwert der Zugkraftmaxima für maleiniertes SEBS ergibt sich zu 13,6 kg. Damit ist es zur Erhöhung der Haftvermittlung zwischen Stahl und Polystyrol im vorliegenden System nicht von Nutzen. Der Grund dafür könnte auf die niedrige Konzentration an Carboxylatgruppen im Blockcopolymer oder auf zu geringe Wechselwirkungen zwischen Carboxylat und Metall zurückzuführen sein, da maleiniertes SEBS nur drei Gewichtsprozent Maleinsäureanhydridgruppen enthält.

Weitere styrolbasierte Blockcopolymeren sind kommerziell nicht verfügbar, die als Haftvermittler für das zu untersuchende System von Interesse sind.

8.4.5. Versuche mit phosphonsäureesterhaltigen Blockcopolymeren

Ein Vergleich mit andersartigen Blockcopolymeren die aus Polystyrol und einem Phosphonsäureestergruppen enthaltenden Block bestehen, war von Interesse, um die Wirkung von $S_{64} B_{85}^{85} Si_{53}^{99} P_{58}^{58}$ einordnen zu können. Dafür fand ein Blockcopolymer aus Polystyrol und Polyvinylethylphosphonat Verwendung, dessen Synthese in Kapitel 5.3.4. beschrieben ist. Abbildung 71 zeigt die Zugdehnungskurven für PS-b-PVEP als Haftvermittler.

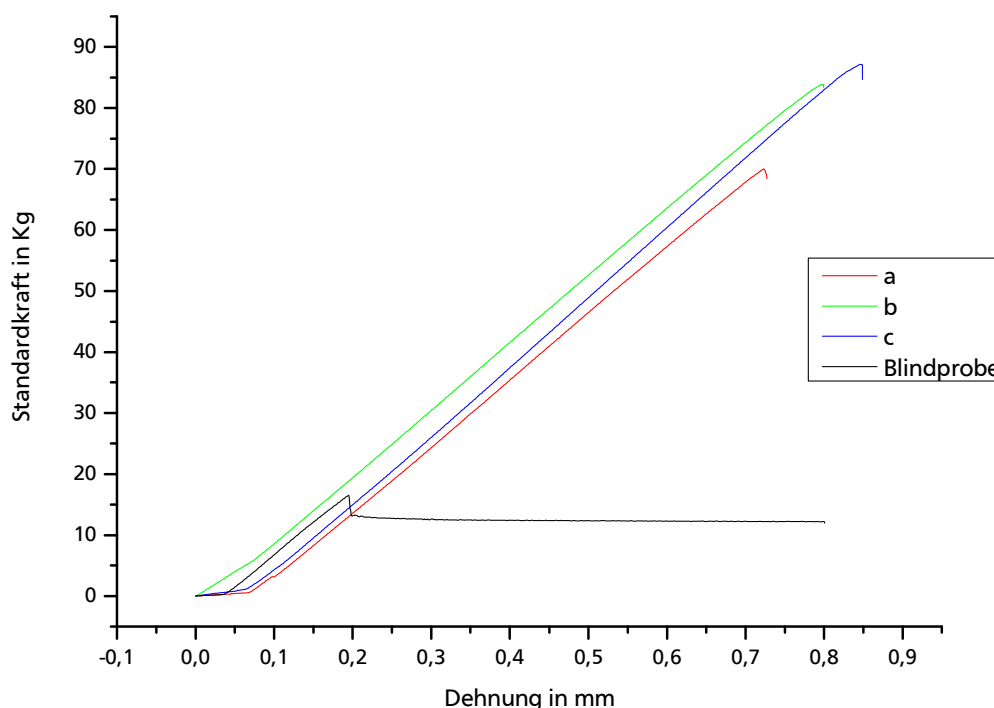


Abb. 69: Zugdehnungskurven zu den Versuchen mit PS-b-PVEP als Haftvermittler.

Der Mittelwert der Zugmaxima beim Einsatz von PS-b-PVEP als Haftvermittler liegt 80,3 kg. Damit ist er höher als beim Einsatz von $S_{64}B_{53}^{85}Si^{99}P^{58}$. Der beste Wert liegt mit 87 kg sogar deutlich höher als bei bisherigen Versuchen. Der Unterschied zwischen $S_{64}B_{53}^{85}Si^{99}P^{58}$ und PS-b-PVEP ist, dass im Haftblock von PS-b-PVEP jede Wiederholungseinheit eine Phosphonestergruppe trägt. Ausgehend von den Untersuchungen zum Phosphonierungsgrad bei den funktionalisierten Poly(styrol-b-butadien)-Copolymeren ist der Grund für derartig bessere Werte allerdings nicht ausschließlich in der Menge der Phosphonestergruppen zu suchen. Ebenso könnte das Verhältnis an Haft- zu Verschlaufungsblock hierbei den besseren Effekt erklären. Durch dieses Verhältnis könnte eine kokontinuierliche Zylindermorphologie vorliegen, bei der die Wahrscheinlichkeit höher wäre, dass die Phosphonsäureestergruppen die Metalloberfläche „finden“ als bei der Kugelmorphologie, die für das asymmetrische $S_{71}B_{10}^{44}Si^{99}P^{73}$ angenommen wird. Im Vergleich zu $S_{64}B_{53}^{85}Si^{99}P^{58}$ könnte hier durch die niedrigere Molmasse des Ankerblocks eine höhere Pfropfdichte von Polystyrolblöcken, die in die Matrix ragen, vorliegen. Damit könnte die verbesserte Haftung erklärt werden.

8.4.6. Versuche mit Blockcopolymeren ohne Phosphonsäureestergruppen

In Kapitel 2.1.2. ist gezeigt, dass auch Silane als Haftvermittler eingesetzt werden können. Somit war es von großem Interesse zu testen, welche haftvermittelnden Eigenschaften die Vorstufen von $S_{64}B_{53}^{85}Si^{99}P^{58}$ aufweisen. Auch wenn es sich in diesem Silan um ein ausschließlich mit Kohlenstoffatomen verknüpftes Siliziumatom handelt, sollte ausgeschlossen werden, dass die haftvermittelnde Wirkung primär auf den Silangruppen beruht. Deshalb

wurden $S_{64}B_{53}^{85}Si^{99}$ und $S_{64}B_{53}^{85}$ auf ihre haftvermittelnden Eigenschaften untersucht. In Abbildung 70 sind die Zugdehnungskurven der Versuche gezeigt.

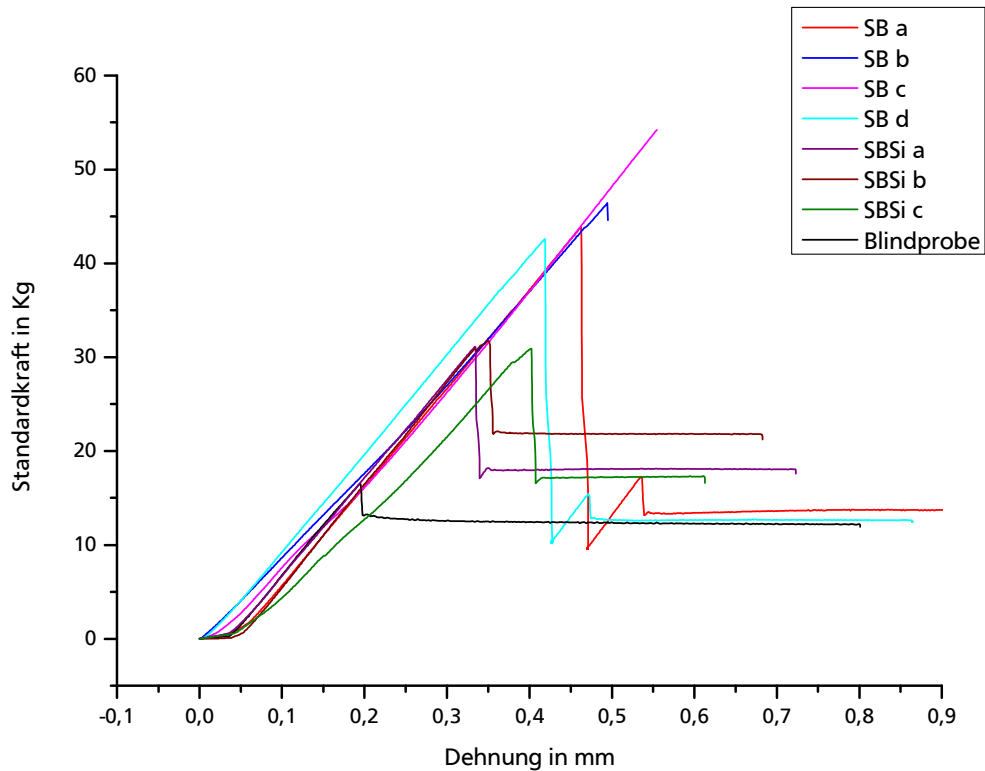


Abb. 70: Zugdehnungskurven zu den Versuchen mit $S_{64}B_{53}^{85}Si^{99}$ und $S_{64}B_{53}^{85}$ als Haftvermittler.

Die Maxima der Zugdehnungskurven der Proben mit $S_{64}B_{53}^{85}Si^{99}$ als Haftvermittler liegen in engem Bereich um 31 kg. Damit konnte gezeigt werden, dass die Vorstufe zum phosphonsäureesterhaltigen Haftvermittler selbst eine haftvermittelnde Wirkung zeigt. Diese ist, unter vergleichbaren Bedingungen, allerdings deutlich schwächer als für $S_{64}B_{53}^{85}Si^{99}P^{58}$. Somit ist eine Koexistenz der beiden funktionellen Gruppen in Bezug auf die haftvermittelnden Eigenschaften nicht auszuschließen. Die Phosphonsäureestergruppen haben aber sicherlich den deutlich größeren Einfluss.

Wird das unfunktionalisierte *SB*-Blockcopolymer als Haftvermittler eingesetzt, ergeben sich Zugkraftwerte, die deutlich sichtbar in dem Bereich für ein phosphonsäureesterhaltiges Polymer liegen. Mit einem Durchschnittswert von 50,3 kg liegen die Maxima der Zugkräfte ca. 20 % unter denen, die mit einem Einsatz von $S_{64}B_{53}^{85}Si^{99}P^{58}$ unter vergleichbaren Bedingungen erhalten werden. Gleichzeitig ist der Wert um das 1,5 fache höher als der für die Vorstufe $S_{64}B_{53}^{85}Si^{99}$. Dieser bemerkenswerte Sachverhalt wirft die Frage auf, wodurch bei einem *SB*-Blockcopolymer die haftvermittelnde Wirkung induziert wird. Zur Klärung dieser Beobachtung wurde der Rahmen an potentiellen Haftvermittlern für vergleichende Untersuchungen erweitert, auch auf vermeintlich Unfunktionale.

8.4.7. Versuche zur Klärung der haftvermittelnden Wirkung von $S_{64}B_{53}^{85}$

In einem ersten Versuch wurde Homopolystyrol als „Haftvermittler“ eingesetzt. Dadurch sollte ausgeschlossen werden, dass bei den vorherigen Versuchen die haftvermittelnde Wirkung der eingesetzten Polymere ausschließlich auf physikalische Phänomene zurückgeführt werden kann. Die Maxima der Zugdehnungskurven beim Einsatz von Homopolystyrol als Haftvermittler liegen im Bereich der Blindproben für das System Polystyrol/Stahl. Damit konnte gezeigt werden, dass die verschiedenen funktionellen Gruppen in den Haftvermittlern einen Einfluss auf die haftvermittelnde Wirkung haben. Eine Grafik zu den Zugdehnungskurven ist aufgrund der Ähnlichkeit zur Abbildung 59 nicht gezeigt.

In einer zweiten Versuchsreihe wurde untersucht, welchen Einfluss die Doppelbindungen des Polybutadienblocks in $S_{64}B_{53}^{85}$ auf die haftvermittelnden Eigenschaften des Blockcopolymers haben. Dazu wurde ein ähnliches Blockcopolymer als Haftvermittler eingesetzt. Im Unterschied zu $S_{64}B_{53}^{85}$ waren in diesem die Doppelbindungen des Polybutadienblocks hydriert worden. Zum Einsatz kam ein $S_{50}B_{98}^{78}H^{98}$, das im Arbeitskreis vorhanden war, und analog zu den in Kapitel 5.3. beschriebenen Synthesen hergestellt wurde. Die Hydrierung der Doppelbindungen des Polybutadienblocks erfolgte unter Erhalt der aromatischen Doppelbindungen des Polystyrolblocks.^[121] Die Maxima der Zugdehnungskurven beim Einsatz von $S_{50}B_{98}^{78}H^{98}$ als Haftvermittler liegen im Bereich der Blindproben für dieses System. Damit deutet alles darauf hin, dass die Doppelbindungen des Butadienblocks für die haftvermittelnde Wirkung von *SB*-Polymeren verantwortlich sind.

Um diese Vermutung zu untermauern, wurde in einer dritten Versuchsreihe ein weiteres *SB*-Polymer zusätzlich zu $S_{64}B_{53}^{85}$ als Haftvermittler getestet. Dabei kam ein *SB*-Blockcopolymer mit hohem Anteil an 1,2-disubstituierten Doppelbindungen ($S_{176}B_{191}^{08}$) zum Einsatz, das ebenfalls im Arbeitskreis vorhanden war. Das verwendete *SB*-Polymer weist damit etwa den 3 fachen M_n des Ursprünglichen auf. Es handelt sich allerdings ebenfalls um ein nahezu symmetrisches *SB*-Polymer. Die Zugdehnungskurven zu dieser Versuchsreihe sind in Abbildung 71 gezeigt.

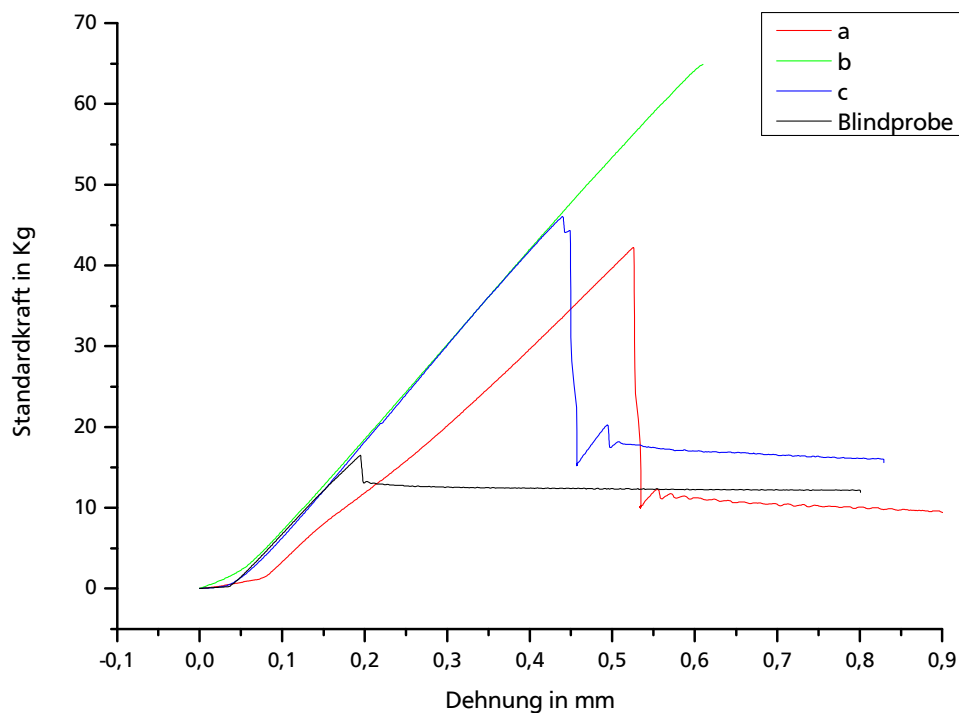


Abb. 71: Zugdehnungskurven zu den Versuchen mit $S_{176}B_{191}^{08}$ als Haftvermittler.

Die Zugdehnungskurven zeigen deutlich eine haftvermittelnde Wirkung beim Einsatz von $S_{176}B_{191}^{08}$ als Haftvermittler. Der Mittelwert der Proben liegt bei 51,4 kg. Das ist etwa das 3,3 fache im Vergleich zur Blindprobe und liegt im Bereich des Werts, der mit $S_{64}B_{53}^{85}$ erhalten wird. Der Wert für Probe b erreicht mit 65,2 kg sogar den Bereich, der unter vergleichbaren Bedingungen für $S_{64}B_{53}^{85}Si^{99}P^{58}$ erhalten wird. Vergleichend zu den vorherigen Versuchsreihen dieses Kapitels kann der Schluss gezogen werden, dass *SB*-Polymere, im vorliegenden Polystyrol/Stahl-System, durch die Doppelbindungen des Butadienblocks eine haftvermittelnde Wirkung zeigen. Dabei scheint es nicht von Bedeutung zu sein, ob es sich um vinylische oder 1,2-disubstituierte Doppelbindungen handelt. Ebenso scheint für symmetrische *SB*-Polymere die molare Masse des Polymers im verwendeten Bereich keinen Einfluss zu haben.

In einer vierten Versuchsreihe wurde weitergehend der Einfluss der Symmetrie auf die haftvermittelnden Eigenschaften von *SB*-Polymeren untersucht. Dazu wurde das in dieser Arbeit synthetisierte $S_{71}B_{10}^{44}$ verwendet. Die Zugdehnungskurven zu dieser Versuchsreihe sind in Abbildung 74 gezeigt.

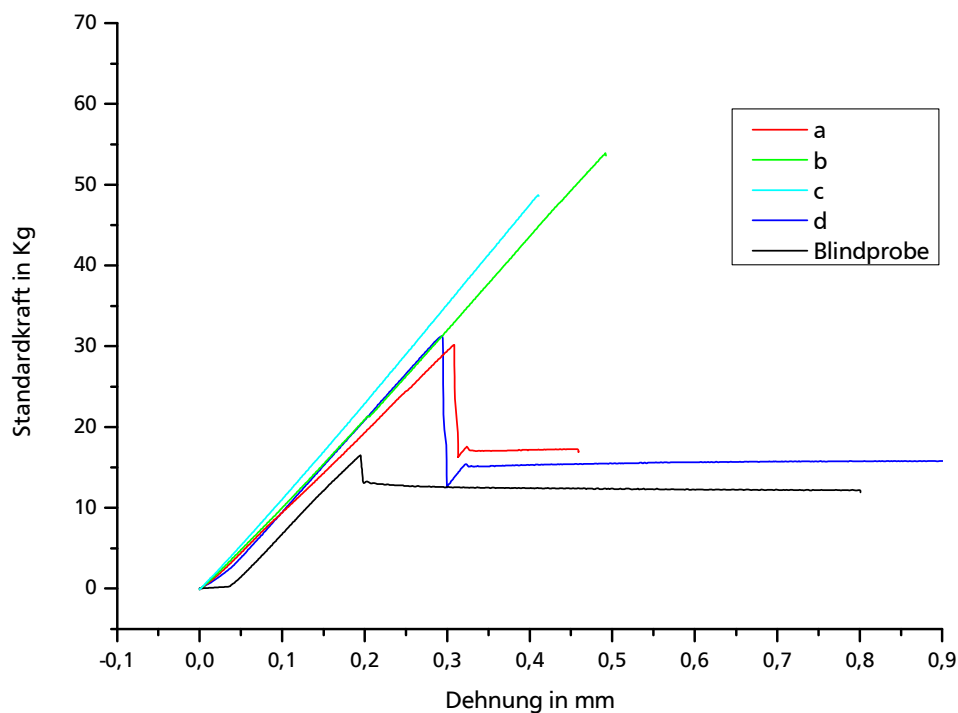


Abb. 72: Zugdehnungskurven zu den Versuchen von $S_{71}B_{10}^{44}$ als Haftvermittler.

Die Zugdehnungskurven zeigen deutlich eine haftvermittelnde Wirkung beim Einsatz von $S_{71}B_{10}^{44}$ als Haftvermittler. Zwei der Zugmaxima liegen im Bereich der Werte die bei der Verwendung von $S_{64}B_{53}^{85}$ und $S_{176}B_{191}^{08}$ als Haftvermittler erzielt werden. Der Mittelwert von Probe a und b beläuft sich auf 51,6 kg. Allerdings ist ebenso zu erkennen, dass zwei Proben deutlich schlechter sind. Die Werte der Proben c und d liegen nahe beieinander um 31 kg Zugkraftmaximum. Das ergibt ein Gesamtmittelwert von 41,2 kg. Somit zeigt sich der gleiche Trend wie bei den SBSiP-Polymeren als Haftvermittler. Beim asymmetrischen $S_{71}B_{10}^{44}Si^{99}P^{73}$ konnte ebenfalls keine reproduzierbar hohe haftvermittelnde Wirkung erzielt werden. Dies lässt den Schluss zu, dass unter einer gewissen Länge des Polybutadienblocks, ob funktionalisiert oder nicht, die haftvermittelnde Wirkung gestört wird. Abbildung 73 zeigt einen Überblick über die Versuche mit verschiedenen SB-Polymeren.

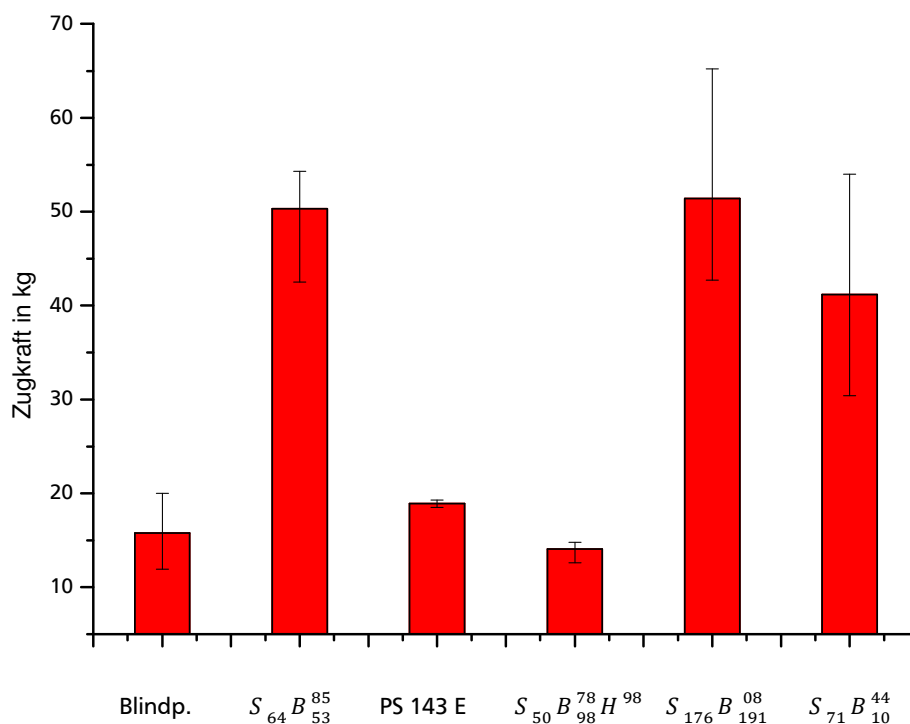


Abb. 73: Überblick über die Zugkraftmaxima bezogen auf den Einsatz verschiedener *SB*-Polymere als Haftvermittler.

Im Fall der *SB*-Polymere bleibt noch die Frage, wie die haftvermittelnde Wirkung, mechanistisch betrachtet, zustande kommt. Der Theorie von *SBSiP*-Polymeren folgend, sollte der Polystyrolblock des *SB*-Polymeren mit dem Matrixpolymer verschlaufen und so ein Verbund zwischen Haftvermittler und Matrixpolymer ergeben. Wird die Phasengrenze zwischen Haftvermittler und Metall betrachtet, ist der Mechanismus hier unklar. Eine durch Hitze induzierte chemische Verknüpfung zwischen einer Metalloberfläche und Doppelbindungen, wie bei Phosphonsäureestergruppen, ist nicht bekannt. Es ist davon auszugehen, dass es sich hier um ein physikalisches Phänomen handelt. Dabei scheint der mit Polystyrol unverträgliche Polybutadienblock sich in Richtung des Stahls auszurichten. Die Möglichkeit, dass eine Art „Gummieffekt“ die primäre Adhäsion erhöht, kann allerdings nach den Versuchen mit dem *SBH*-Polymer ausgeschlossen werden.

Um zu klären, ob die erhöhte Haftung bei Einsatz von *SB*-Polymeren als Haftvermittler durch eine chemische oder physikalische Wechselwirkung mit der Metalloberfläche hervorgerufen wird, wurden Versuche mit verschiedenen Nachbehandlungsvarianten der Zugstäbe mit $S_{64}B_{53}^{85}$ als Haftvermittler durchgeführt.

Die Versuche, bei denen die imprägnierten Zugstäbe vor dem Umschmelzen mit Polystyrol mit THF gewaschen wurden, zeigten im Zugdehnungsdiagramm Werte im Bereich der Blindprobe. Analog zu den Versuchen mit $S_{64}B_{53}^{85}Si^{99}P^{58}$ lässt sich daraus schließen, dass das *SB*-Polymer von dem organischen Lösungsmittel vom Zugstab abgewaschen wurde und somit keine haftvermittelnde Wirkung auftrat.

In der Versuchsreihe, in der die Zugstäbe vor dem Umschmelzen mit Polystyrol erhitzt, aber nicht gewaschen wurden, zeigt sich im Zugdehnungsdiagramm deutlich eine haftvermittelnde Wirkung. Das Diagramm ist in Abbildung 74 gezeigt.

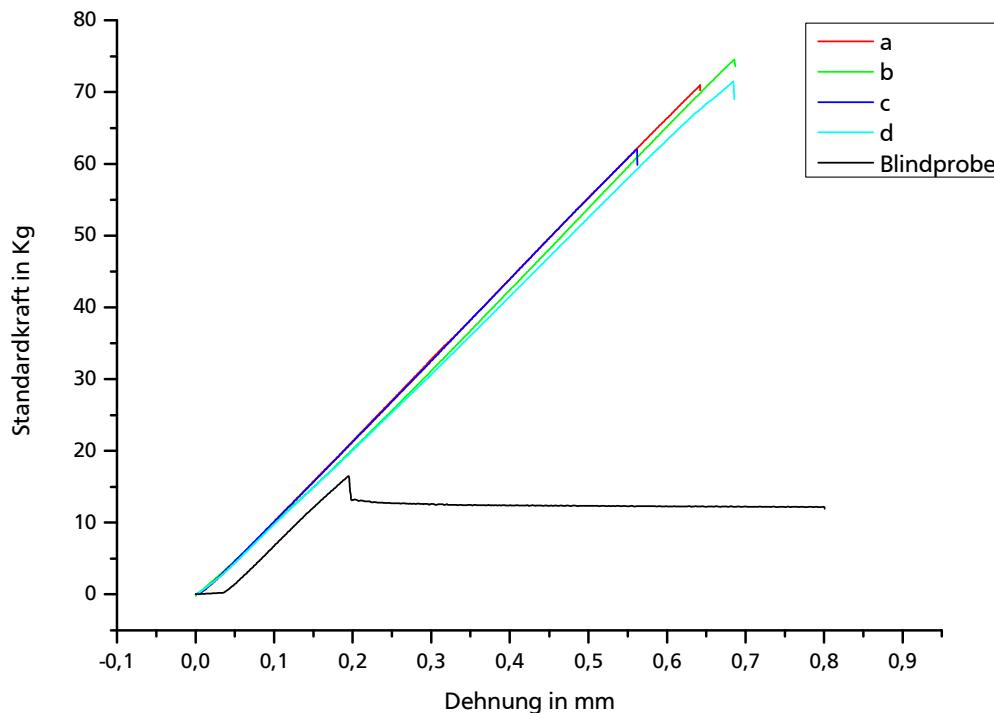


Abb. 74: Zugdehnungskurven zu den Versuchen mit $S_{64}B_{53}^{85}$ als Haftvermittler und Erhitzen als Nachbehandlung der Zugstäbe.

Der Mittelwert der Zugmaxima für die hier gezeigten Versuche liegt bei 70,0 kg. Im Vergleich zur Blindprobe wurde damit die Haftung um das 4,4 fache erhöht. Zudem liegt der Mittelwert um ca. 30 % höher als der für vergleichbare Versuche ohne Nachbehandlung der Zugstäbe.

Die Erhöhung der Haftung in dieser Versuchsreihe im Vergleich zu Versuchen ohne Nachbehandlung der Zugstäbe lässt sich erklären, wenn davon ausgegangen wird, dass in der kurzen Erhitzungszeit vor dem Umschmelzen mit Polystyrol die Orientierung der Blöcke des SB-Polymers begünstigt wird. Unter der Annahme, dass sich der Polybutadienblock nicht wie der phosphonierte Polybutadienblock beim Umschmelzen selbstständig in Richtung der Metalloberfläche ausrichtet, sondern dazu eine Aktivierung nötig ist, wäre in diesen Versuchen die Ordnung an der Phasengrenzfläche vor dem Umschmelzen höher als bei den Versuchen ohne Nachbehandlung. Bei den Versuchen ohne Nachbehandlung muss die Orientierung in der Polystyrolschmelze passieren. Was in der oben für $S_{64}B_{53}^{85}Si^{99}P^{58}$ beschriebene Theorie vorteilhaft ist, kann hier hinderlich sein. $S_{64}B_{53}^{85}Si^{99}P^{58}$ orientiert selbstständig den phosphonierten Polybutadienblock in die Richtung der Metalloberfläche und eine Migration/Verschlaufung ergibt eine Verknüpfung zwischen Haftvermittler und Matrix. $S_{64}B_{53}^{85}$ muss sich in der Schmelze orientieren und wird dabei von der Migration/Verschlaufung behindert. Beim kurzzeitigen Erhitzen vor dem Umschmelzen wird

die Orientierung ermöglicht. Anschließend ergibt eine Migration/Verschlaufung eine Verknüpfung zwischen Haftvermittler und Matrix. Einen Überblick über die Versuche mit verschiedenen Nachbehandlungen der Zugstäbe beim Einsatz von $S_{64}B_{53}^{85}$ als Haftvermittler gibt Abbildung 75.

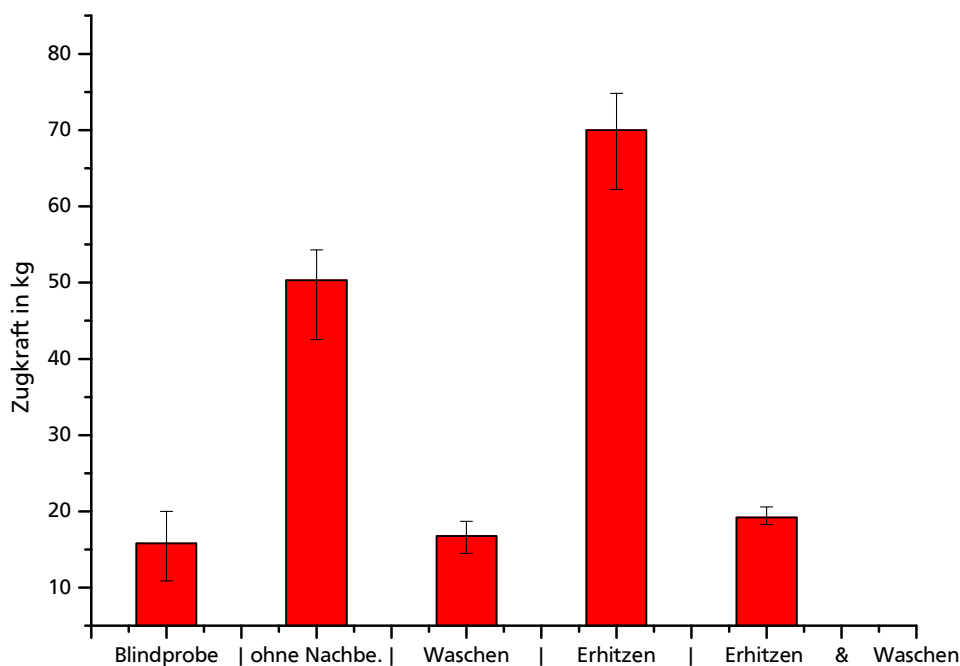


Abb. 75: Überblick über die Zugkraftmaxima bezogen auf die Nachbehandlung der Zugstäbe beim Einsatz von $S_{64}B_{53}^{85}$ als Haftvermittler.

Die Versuche, bei denen die imprägnierten Zugstäbe vor dem Umschmelzen mit Polystyrol erhitzt und anschließend mit THF gewaschen wurden, zeigten im Zugdehnungsdiagramm keine erhöhte Haftung gegenüber der Blindprobe. Somit konnte gezeigt werden, dass *SB*-Polymere nicht durch eine chemische Bindung an die Metalloberfläche angeknüpft werden. Ebenfalls konnte gezeigt werden, dass die Haftung nicht durch eine Vernetzung der Polybutadienblöcke hervorgerufen wird, die ein mechanisch stabiles „Coating“ bildet, das sich in der rauen Metalloberfläche „verkrallt“. Ein chemisch angebundenes Haftvermittlermolekül kann nicht durch Waschen mit THF abgespült werden, wie bei $S_{64}B_{53}^{85}Si^{99}P^{58}$ beobachtet. Ein durch physikalische Wechselwirkung angeknüpftes *SB*-Polymer kann im Gegensatz dazu auf- bzw. abgelöst werden.

In diesem Kapitel konnte gezeigt werden, dass die haftvermittelnde Wirkung von *SB*-Polymeren auf die Doppelbindungen im Polybutadienblock zurückzuführen sind. Außerdem lässt sich aus den Ergebnissen schließen, dass die erhöhte Haftung auf ein physikalisches Phänomen zurückzuführen ist.

8.5. Versuche mit verschiedenen Matrixpolymeren

Das in dieser Arbeit gezeigte System zur Erzeugung von Polymer/Metall-Verbünden ist für Matrixpolymere geeignet, die mit dem Polystyrolblock der haftvermittelnden Blockcopolymeren verträglich sind. Das bisher untersuchte reine Polystyrol ist ein spröder Massenkunststoff, der im Bereich der technischen Kunststoffe keine Rolle spielt. Um zu zeigen, dass die haftvermittelnde Wirkung der gezeigten Blockcopolymeren auch auf andere styrolbasierte Systeme übertragbar ist, wurden verschiedene technisch relevante Matrixpolymere getestet. Für das oben gezeigte Standardverfahren bieten sich schlagzähmodifiziertes Polystyrol (HIPS) oder Triblockcopolymeren wie SEBS oder SEPS an.

8.5.1. Versuche mit HIPS

High impact Polystyrene, hochschlagzähes Polystyrol (HIPS), ist eine gummi-modifizierte Version des reinen Polystyrols. Die Schlagzähmodifizierung erfolgt dabei mit Polybutadien. Dadurch ist das Material nicht mehr spröde und brüchig, wie reines Polystyrol, sondern bei einer mechanischen Beanspruchung kommt es zu Mikrocracking (Abbildung 76). Anwendung findet HIPS für verschiedene Bauteile, wie Schilder oder Transportbehälter, oder im Siebdruck.

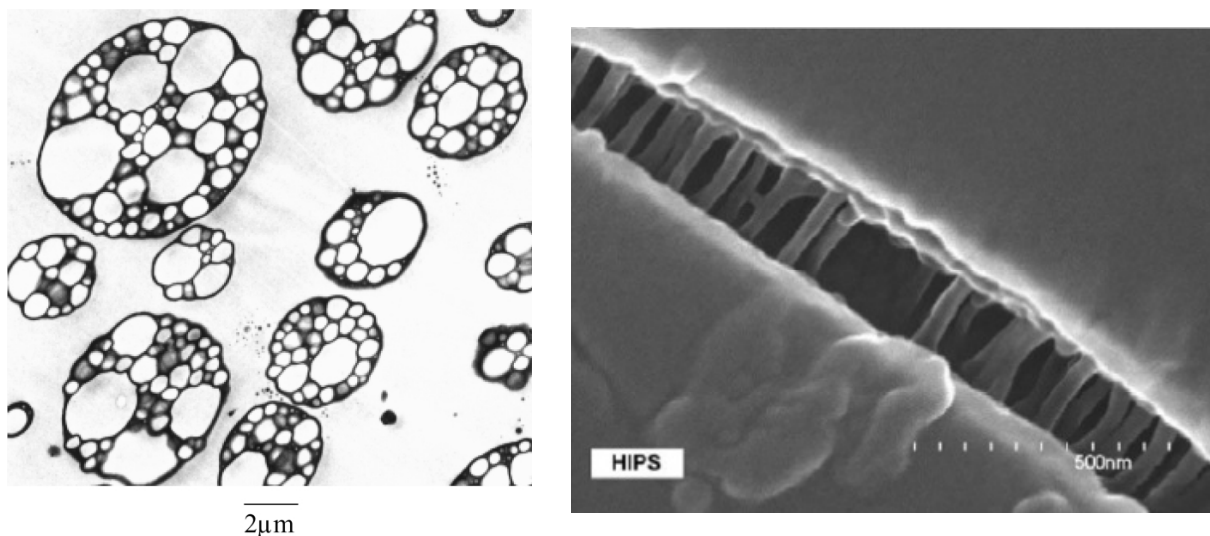


Abb. 76: links: TEM-Aufnahmen von HIPS mit Salamidomänen von Polybutadien (schwarz) mit Polystyrolmatrix und Polystyrolsubdomänen (weiß)^[122]; rechts: REM-Aufnahme von HIPS während einer in-situ Streckung (Mikrocracks).^[123]

Zur Untersuchung von HIPS im Standardsystem wurden Prüfkörper analog zu der allgemeinen Vorschrift mit einem Stahlstab und $S_{64} B_{53}^{85} Si_{99} P_{58}$ als Haftvermittler erstellt. Anstelle von Polystyrol wurde eine äquivalente Menge HIPS zum Umschmelzen des Stabs eingesetzt. Die Zugdehnungskurven der Zugversuche nebst der gemittelten Blindprobe sind in Abbildung 77 gezeigt.

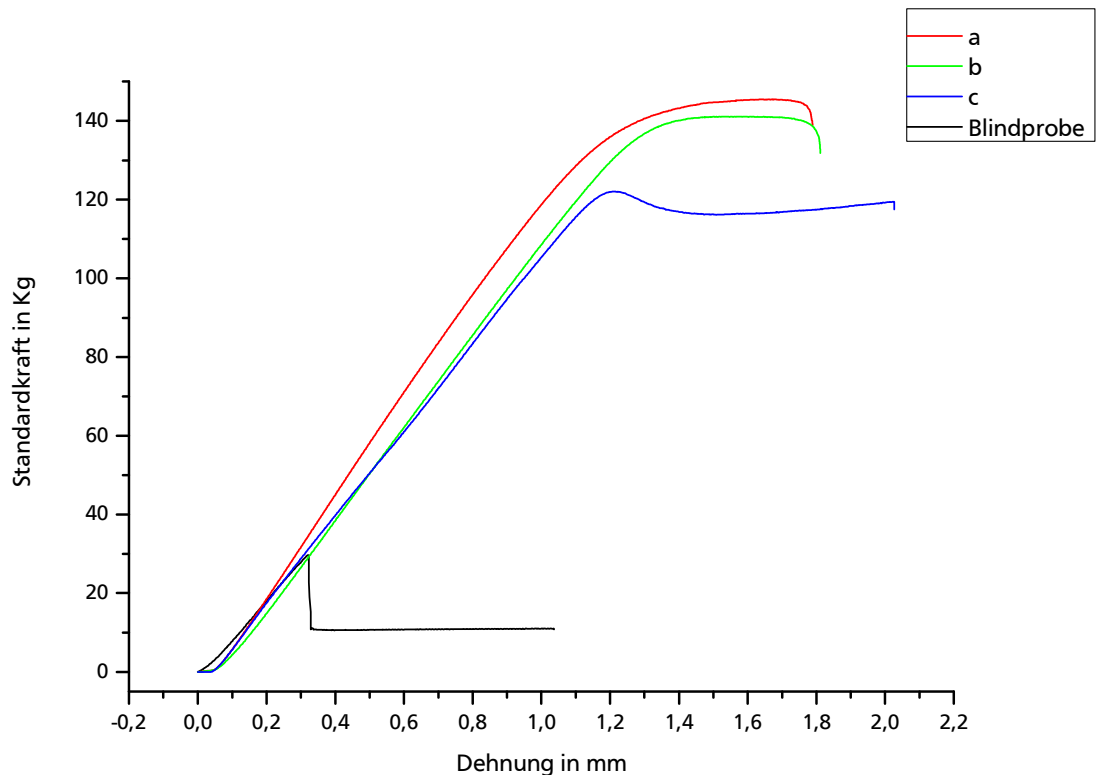


Abb. 77: Ergebnisse der Zugprüfung mit HIPS als Polymerkomponente.

Aus dem Zugdehnungsdiagramm für diese Versuchsreihe ist ersichtlich, dass die haftvermittelnde Wirkung von $S_{64}B_{53}^{85}Si^{99}P^{58}$ in einem Verbund aus Stahl und HIPS deutlich höher ist als im Vergleich zu einem Verbund aus Stahl und Polystyrol. Die Zugmaxima liegen bei den hier gezeigten Versuchen im Bereich von 140 kg Zuglast. Der Mittelwert beläuft sich auf 143,9 kg. Das ist das 5,1-fache im Vergleich zum Mittelwert der Blindproben, 28,1 kg, für dieses System und eine Steigerung um das 2,3 fache im Vergleich zu Polystyrol als Matrixpolymer. Im Vergleich zu den bisher gezeigten Zugdehnungskurven ist hier ein Wendepunkt der Kurven vor dem Versagen des Verbunds im Bereich von 1,2 – 1,4 mm Dehnung zu erkennen. Dies wird durch Mikrocrazing des Matrixpolymers hervorgerufen. Kurz bevor der Verbund versagt, beginnt ein kohäsives Versagen in der Matrix.

Die dritte Probe ist in den Berechnungen nicht berücksichtigt. Hier konnte beobachtet werden wie die in Kapitel 6.1.2. erläuterte Klemmung versagt. Ab einer Zugkraft von ca. 120 kg und einer Dehnung von ca. 1,2 mm wurde der Stahlstab aus der oberen Klemmung gezogen, ohne dass der Standardprüfkörper zerstört wurde. In dieser Versuchsreihe konnte gezeigt werden, dass $S_{64}B_{53}^{85}Si^{99}P^{58}$ auch in anderen Systemen neben Polystyrol/Stahl Potential als Haftvermittler hat. Im System HIPS/Stahl konnte sogar der höchste Zuwachs an Haftvermittlung von Blindprobe zu Haftprobe erzielt werden. Dies ist auf die schlagzähnen Eigenschaften von HIPS zurückzuführen.

8.5.2. Versuche mit SEBS

Bei SEBS handelt es sich um ein thermoplastisches Elastomer. Thermoplastische Elastomere verhalten sich bei Raumtemperatur vergleichbar den klassischen Elastomeren, sind jedoch unter Wärmezufuhr plastisch verformbar und können ähnlich wie ein Thermoplast verarbeitet werden. Bei SEBS stellt der Ethylbutylblock eine weiche Matrix dar, in der Polystyrol-domänen vorliegen, die als physikalische Vernetzungspunkte wirken und durch Wärmezufuhr aufgebrochen werden können. Somit ergibt sich der elastomere und thermoplastische Charakter von SEBS (Abbildung 78). Anwendung findet SEBS im Automobilbereich in Dichtungen und bei Bedienelementen. Oft werden stark beanspruchte Griffe an Werkzeugen oder Sportgeräten aus SEBS hergestellt.

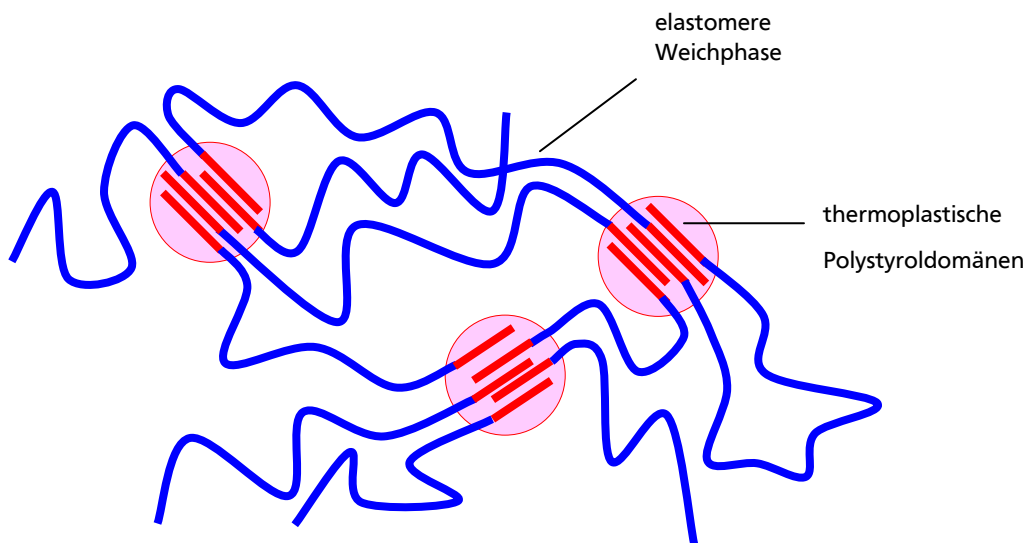


Abb. 78: Schematische Darstellung der Phasenmorphologie eines SEBS-Dreiblockcopolymer.

Es wurde vermutet, dass die Polystyrolblöcke des Haftvermittlers mit den Polystyrol-domänen im SEBS verträglich sind. Deshalb wurde versucht, einen Standardprüfkörper mit SEBS als Matrixpolymer herzustellen. Im Laborverfahren wurde allerdings kein homogener Schmelzkörper erhalten. Somit konnten keine reproduzierbaren Standardprüfkörper generiert werden.

Unter Berücksichtigung der gezeigten Proben wurde eine Möglichkeit entwickelt, im Labormaßstab Prüfkörper herzustellen, bei denen SEBS als Matrixpolymer fungiert. Dafür wurde eine Stahlkammer entwickelt, in der durch Erhitzen der Kammer ein Polymergranulat oder -pulver geschmolzen werden kann. Anschließend kann von rechts und links jeweils ein Stahlwerkstück so in die Schmelze gepresst werden, dass einerseits überschüssiges Polymer durch ein Loch herausgedrückt wird und andererseits ein sandwichartiger Prüfkörper entsteht. In Abbildung 79 sind die Fertigungskammer und ein Prüfkörper gezeigt.

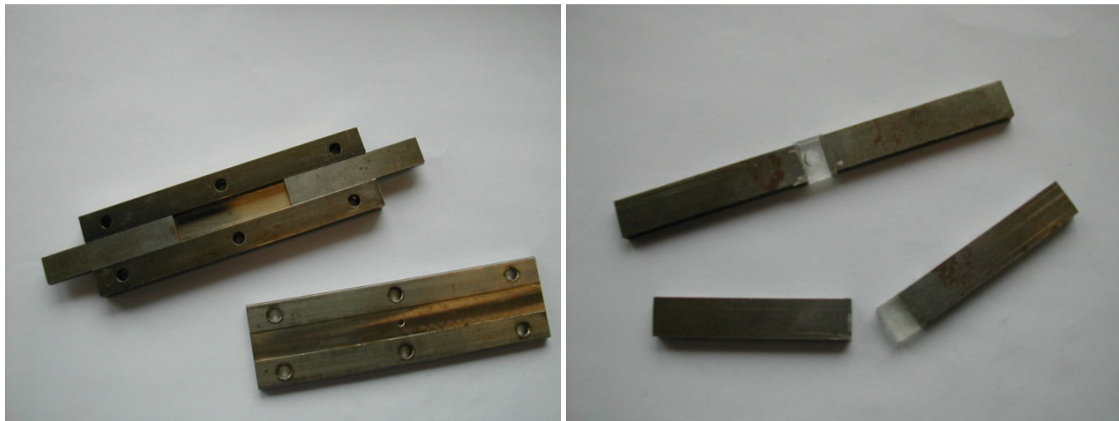


Abb. 79: Fertigungskammer und Prüfkörper zur Untersuchungen mit SEBS.

Zur Untersuchung der Wirkung des Haftvermittlers mit SEBS als Matrixpolymer, werden die Stirnseiten der Stahlwerkstücke vor der Erzeugung eines Prüfkörpers mit $S_{64}B_{53}^{85}Si^{99}P^{58}$ imprägniert. Da es sich bei SEBS um ein thermoplastisches Elastomer handelt, ist der polymere Mittelteil des Prüfkörpers flexibel und die Prüfung in einer konventionellen Zugprüfmaschine ohne spezielle Aufhängung problemlos möglich.

Die Metallvorbereitung und Auftragung des Haftvermittlers verlief analog. Als Dip-Coat-Lösung wurde eine Lösung aus $S_{64}B_{53}^{85}Si^{99}P^{58}$ mit einer Konzentration von 30 mg/ml verwendet. Zum Vergleich wurde ebenfalls eine Blindprobe vermessen. Die Ergebnisse für die Zugversuche mit SEBS als Matrixpolymer sind in Abbildung 80 gezeigt.

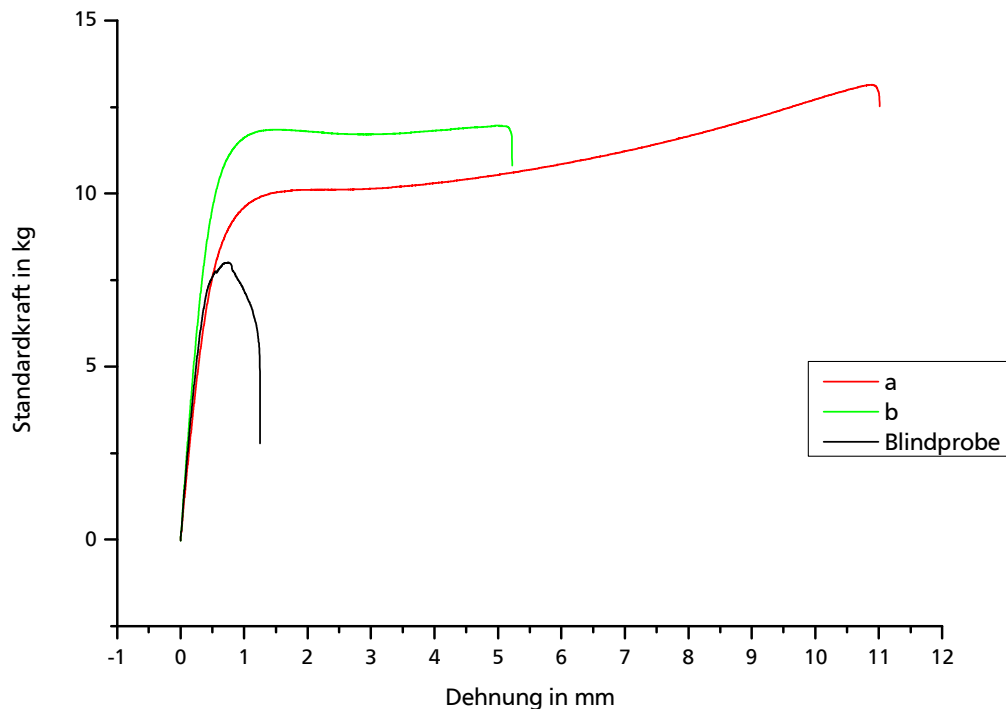


Abb. 80: Ergebnisse der Zugprüfungen mit SEBS.

Das Zugdehnungsdiagramm zeigt einen anderen Verlauf als die bisher dargestellten. Prinzipiell ist eine anfängliche Steigung zu erkennen, die je nach Versuch in ein Plateau übergeht. Dies entspricht dem Verhalten für ein thermoplastisches Elastomer, das unter Zugspannung gedehnt wird, anstatt zu brechen. Somit zeigen die Kurven, dass an der SEBS-Matrix gezogen wird, was bedeutet, dass die Verbundstellen halten. Die Blindprobe zeigt kein Plateau. Daraus lässt sich schließen, dass die Grenzfläche versagt, noch bevor das Polymer seine obere Streckgrenze erreicht. Das Versagen des Verbunds ist damit für die Blindprobe durch das Zugkraftmaximum bei 8,0 kg und 0,7 mm gekennzeichnet. Für die Haftproben können die Endpunkte der Kurven als Versagenspunkte angesehen werden. Die Dehnungswerte sind hierbei ebenfalls von Interesse, da sie angeben, wie weit der Mittelblock der Probe gedehnt werden kann, bevor eine der Verbindungsstellen versagt. Wird Probe a betrachtet, können Zugkräfte von 13,2 kg und Dehnungsraten von 11,0 mm erreicht werden. Im Vergleich zur Blindprobe konnte damit die Dehnungsrate durch den Einsatz von $S_{64}B_{53}^{85}Si^{99}P^{58}$ als Haftvermittler um das 15,7 fache und die maximale Zugkraft um das 1,6 fache gesteigert werden. $S_{64}B_{53}^{85}Si^{99}P^{58}$ ist demnach als wirkungsvoller Haftvermittler auch für eine Verbindung von Stahl und SEBS anzusehen.

8.6. Versuche mit verschiedenen Metallen

In Kapitel 8.1. – 8.5. sind Versuche mit Systemen aus Stahl/Polymer beschrieben. Gerade für Leichtbauanwendungen sind insbesondere Aluminium und Titan für Metall-Polymerverbünde interessant. Deshalb wurden Versuche mit Polystyrol als Matrixpolymer und $S_{64}B_{53}^{85}Si^{99}P^{58}$ als Haftvermittler in Lösung mit einer Konzentration von 30 mg/ml und diesen beiden Metallen unternommen. Es fand keine Nachbehandlung der imprägnierten Metallstäbe statt. Für diese Versuche kamen erneut Standardprüfkörper zum Einsatz.

8.6.1. Versuche mit Aluminium

Aluminiumdraht ist gut in einer Stärke von 2 mm Durchmesser als Schweißdraht zugänglich. Deshalb wurden damit die Versuche bezüglich der Anbindung von Polystyrol an Aluminium durchgeführt. Ein direkter Vergleich mit den Ergebnissen für die Stahlproben ist allerdings nicht möglich. Dabei wurde Stahldraht mit einer Stärke von 1,6 mm Durchmesser verwendet. Deshalb wurde die haftvermittelnde Wirkung in Relation zu einer Blindprobe betrachtet. Abbildung 81 zeigt die Zugdehnungskurven der Zugversuche mit Aluminium als Metallkomponente.

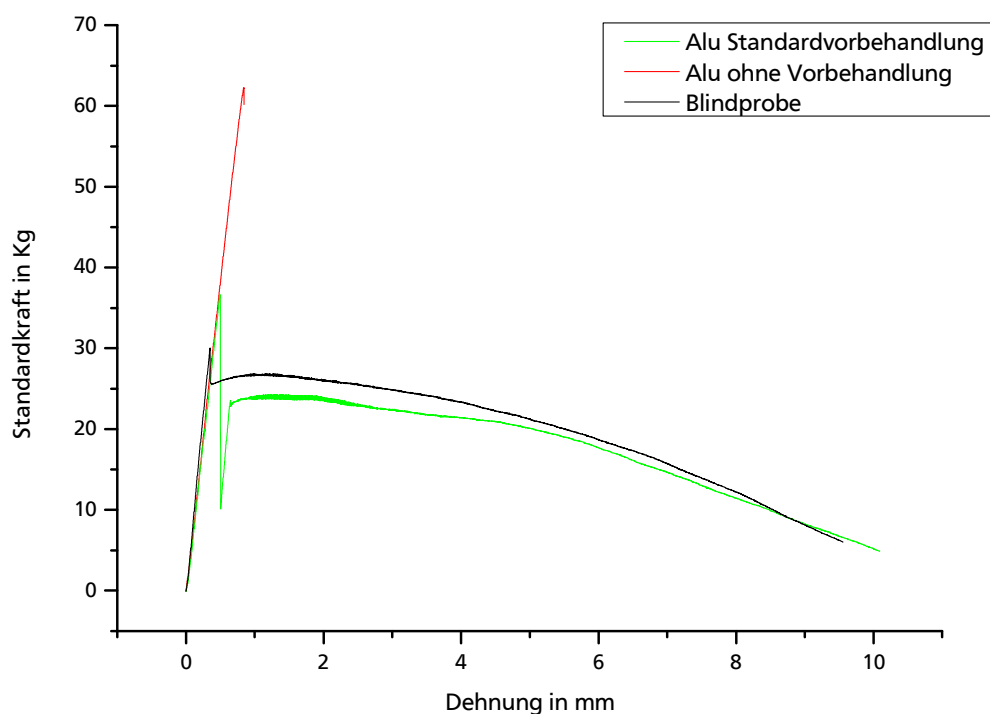


Abb. 81: Ergebnisse der Zugprüfung mit Aluminium als Metallkomponente.

Interessant bei den Versuchen mit Aluminium war, dass die Vorbehandlung des Metalls hier entscheidende Unterschiede aufzeigt. Ein analog zum Stahl vorbehandelter Alu-Stab zeigte im Zugversuch ein Maximum von 36,6 kg. Das bedeutet eine Steigerung der Kraft zur

Überwindung der primären Haftung um 17 % gegenüber der Blindprobe bei 30 kg. Allerdings liegt der Wert für eine Probe mit Aluminium, das unvorbehandelt eingesetzt wurde, bei 62,1 kg. Das ist etwas mehr als das doppelte an Kraft zur Überwindung der primären Haftung gegenüber der Blindprobe. Dieser Wert entspricht eher dem für Polystyrol-Stahlsysteme. Aus der Literatur^[124] ist bekannt, dass unterschiedliche Aluminiumoxidmodifikationen auf einer Aluminiumoberfläche für unterschiedlich gute Anbindung von Phosphonsäurederivaten verantwortlich sind. Dies ist offensichtlich auch hier der Grund für die bessere Haftung auf der unbehandelten Oberfläche.

Die Ergebnisse dieser Versuchsreihe bestätigen die oben getroffene theoretische Aussage, dass für jedes Verbund/Haftvermittlersystem Haftvermittler und Vorbehandlung der Werkstücke individuell angepasst werden müssen.

8.6.2. Versuche mit Titan

Für die Versuche, Titan an Kunststoff anzubinden, wurde ein Titandraht mit 1 mm Durchmesser als Metallkomponente verwendet. Somit können auch diese Ergebnisse nicht direkt mit den Ergebnissen für die Stahlproben verglichen werden, sondern müssen in Relation zu einer gemittelten Blindprobe gesetzt werden. Die Zugdehnungskurven der Versuche sind in Abbildung 82 gezeigt.

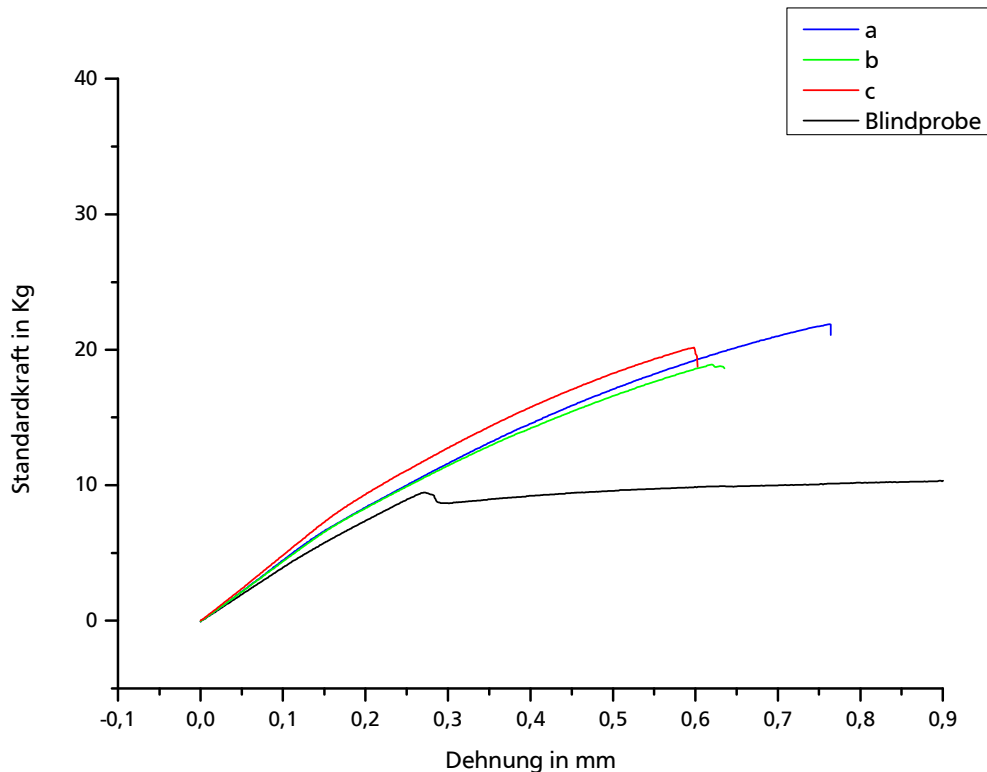


Abb. 82: Ergebnisse der Zugprüfung mit Titan als Metallkomponente.

Die Zugdehnungskurven dieser Versuchsreihe zeigen die haftvermittelnde Wirkung von $S_{64}B_{53}^{85}Si^{99}P^{58}$ für das System Polystyrol/Titan an. Der Mittelwert für die Zugkraftmaxima der Haftproben liegt bei 20,3 kg. Das ist um das 2,1 fache höher im Vergleich zum Mittelwert der Blindproben. Im Vergleich zu den analogen Versuchen im System Polystyrol/Stahl liegen die Haftproben dieser Versuchsreihe ebenso in einem engen Bereich, was eine gute Reproduzierbarkeit bedeutet. Prinzipiell ist es möglich mit $S_{64}B_{53}^{85}Si^{99}P^{58}$ auch die Haftung zwischen Polystyrol und Titan zu verbessern.

8.7. Schälversuche als Vergleichsmethode

Ein Großteil der bisher gezeigten Ergebnisse beruht auf der in dieser Arbeit entwickelten Methode zur mechanischen Prüfung von Polymer/Metall-Verbünden. Die Methode liefert reproduzierbare Ergebnisse und stellt eine gute Möglichkeit dar, starre Polymer/Metall-Verbünde auf ihre mechanischen Eigenschaften zu untersuchen. Der Nachteil der Methode liegt darin, dass pro Messung nur an einem Punkt der Messung eine verwertbare Information erhalten wird. Dieser Punkt ist das Zugkraftmaximum. Deshalb wurde eine Methode gesucht, bei der aus einer Messung mehr Information erhalten werden kann. Abschälversuche sind eine Möglichkeit. Bei einer Belastung eines Verbunds in einem Schälversuch, kommt es in der Regel zu einem Anstieg der Kraft bis sich ein Werkstück beginnt vom anderen zu lösen. Die Kraft die benötigt wird die Werkstücke zu trennen bleibt dann im idealen Fall konstant bis die Werkstücke vollständig getrennt sind. Die haftvermittelnde Kraft kann somit über einen größeren Messbereich dargestellt werden, als bei der bisher verwendeten Zugmethode. Im realen Fall kommt es dabei oft zu einem „ruckartigen“ Abschälen und es resultiert eine unregelmäßige Zugdehnungskurve, aus der eine resultierende Haftkraft abgeschätzt werden muss.

Zur Erstellung von Prüfkörpern wurde als Metallkomponente eine 0,5 mm starke Stahlfolie verwendet. In Streifen geschnitten wurde diese analog zu den Stahlstäben imprägniert. Eine Polystyrolschmelze im Spritzgussverfahren auf der Folie aufzutragen, ist im Labor nicht möglich. Deshalb wurde eine Variante verwendet bei der die imprägnierte Stahlfolie auf ein Polystyrolwerkstück „aufgebügelt“ wird. Dazu wurde die Stahlfolie auf einen Polystyrolprüfkörper nach DIN EN ISO 527 gelegt und darauf ein erhitzter Aluminiumblock gestellt. So sollte genügend Hitze übertragen werden, um einerseits die Anbindung der Phosphonestergruppen an die Metalloberfläche und andererseits eine Verschlaufung mit der Matrix zu ermöglichen. Abbildung 83 zeigt beispielhaft einen so erhaltenen Prüfkörper und seine Vermessung.



Abb. 83: Durchführung eines 180 ° Schälversuchs.

Es wurden Prüfkörper mit verschiedenen Dip-Coat-Konzentrationen bei der Imprägnierung des Stahls hergestellt und vermessen. Die Vermessung einer Blindprobe zum Vergleich war nicht möglich. Es konnte ohne den Einsatz eines Haftvermittlers kein Prüfkörper erhalten werden bei dem die Folie auf dem Polystyrol haften blieb. Als Referenzwert für eine Blindprobe ist somit die Nulllinie anzunehmen. In Abbildung 84 sind die Zugdehnungskurven der Versuche gezeigt.

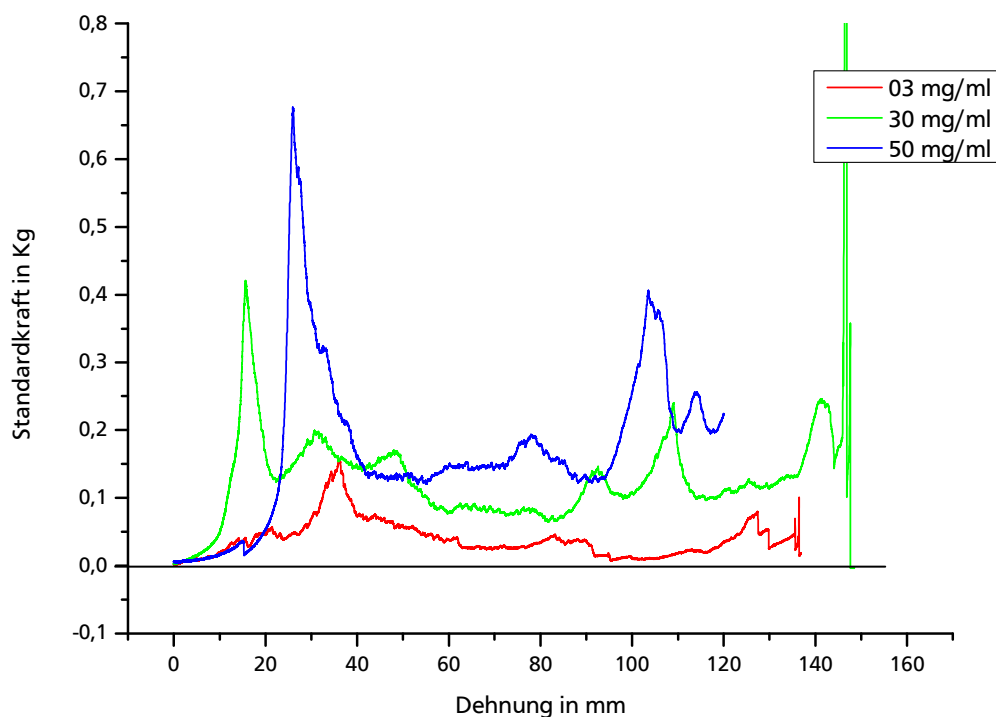


Abb. 84: Zugdehnungsdiagramm der Schälversuche mit verschiedenen Dip-Coat-Konzentrationen der Haftvermittlerlösung. In schwarz die Nulllinie stellvertretend für eine Blindprobe.

Die im Diagramm erkennbaren Maxima am Anfang und am Ende der Kurven repräsentieren auch Anfang und Ende der Verbünde. Diese Zugkraftmaxima sind auf die Probengeometrie zurückzuführen, die sich durch das „Aufbügel“ der Folie ergibt und sind nicht repräsentativ. Es kann vermutet werden, dass im Bereich von 50 bis 90 mm Dehnung die resultierenden Haftkräfte ablesbar sind. Insgesamt streuen die Ergebnisse stark, allerdings kann eine haftvermittelnde Wirkung gesehen werden. Zusätzlich ist der Trend erkennbar, dass die haftvermittelnde Wirkung mit der Dip-Coat-Konzentration des eingesetzten Haftvermittlers steigt, und dass sich bei niedriger Konzentration des Haftvermittlers eine verminderte haftvermittelnde Wirkung zeigt.

8.8. Versuche zur Analytik an der Grenzfläche zwischen Metall und Polymer

Um zu klären, wie die haftvermittelnde Wirkung zwischen Metall und Polymer zustande kommt, ist es von großem Interesse, die Grenzfläche des Verbundes zu untersuchen. Das kann in diesem System bedeuten, die Bruchflächen nach erfolgter mechanischer Prüfung zu untersuchen, um Rückschlüsse auf die intakte Grenzfläche ziehen zu können. Dabei sind einerseits bildgebende Methoden von Interesse und andererseits solche, die Informationen über die chemische Zusammensetzung an der Phasengrenzfläche nach einem Versagen des Prüfkörpers geben.

8.8.1. REM-Untersuchungen

Als bildgebende Methode wurde Rasterelektronenmikroskopie (REM) eingesetzt. Dazu wurde der Metallstab eines Standardprüfkörpers nach einer mechanischen Prüfung betrachtet. Die Standardprüfkörper wurden mit einer Lösung aus $S_{64}B_{53}^{85}Si^{99}P^{58}$ in THF mit der Konzentration 30 mg/ml als Haftvermittler hergestellt. Die Proben wurden nicht mit Gold besputtert, da es sich um metallische Proben handelt, die von sich aus gute elektrische Leitfähigkeit aufweisen. In Abbildung 85 sind REM-Bilder von Proben aus dem System Polystyrol/Stahl mit $S_{64}B_{53}^{85}Si^{99}P^{58}$ als Haftvermittler gezeigt.

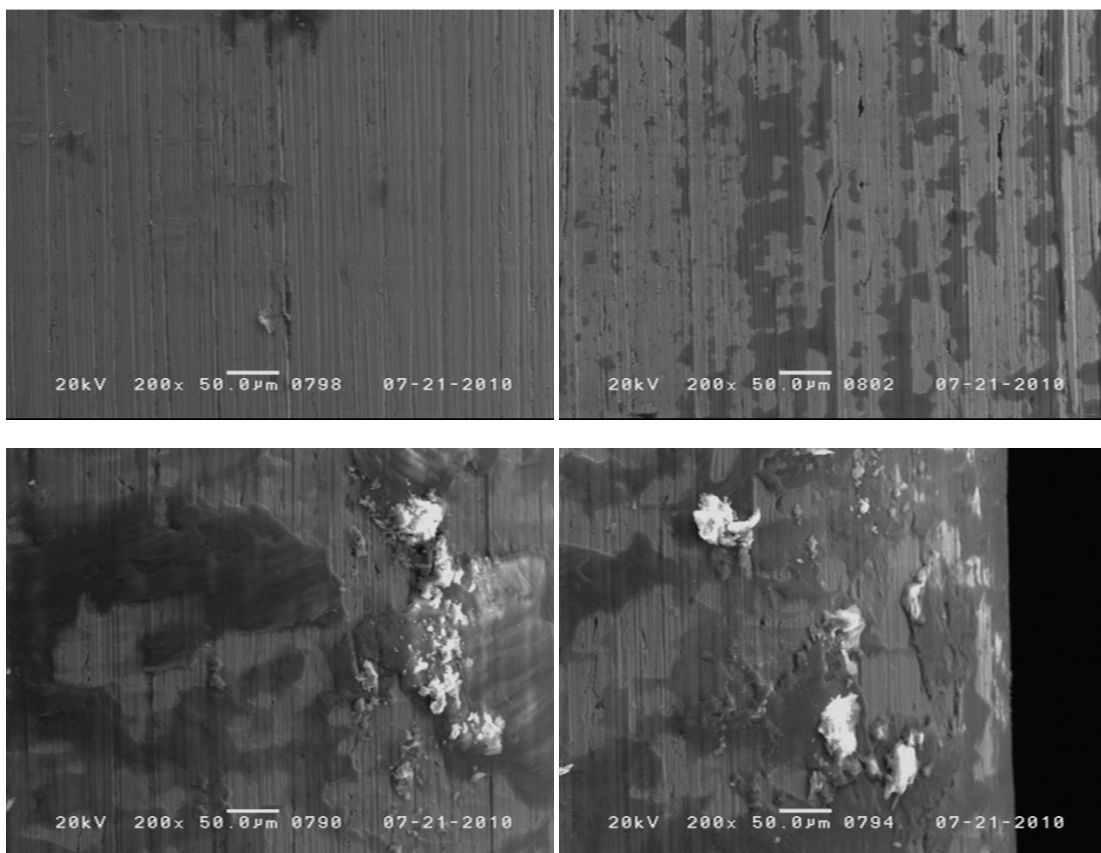


Abb. 85: REM-Bilder: oben links: vorbehandelter Stahl, keine Polymerablagerungen; oben rechts: Blindprobe, minimale Polymerablagerungen; unten: zwei Stellen einer Haftprobe, deutliche Polymerablagerungen, die die Oberflächenstruktur des Stahls überdecken.

Es ist ein deutlicher Unterschied zwischen den Bildern oben und unten zu erkennen. Im Bild links oben zeigt der blanke Stahl eine homogene Oberfläche, wird von den Schmirgelriefen abgesehen. Der Zugstab im Bild rechts oben stammt aus einer Blindprobe. Es sind minimale Ablagerungen auf der Oberfläche zu erkennen. Die Ablagerungen sind so gering, dass die Schmirgelriefen weiterhin durchgängig erkennbar sind. Da die Blindprobe nur aus einem gereinigten Zugstab bestand, der mit Polystyrol umschmolzen wurde, kann es sich bei den Ablagerungen nur um Polystyrol handeln. Dies kann erklärt werden, wenn davon ausgegangen wird, dass beim Zugversuch das Polystyrol partiell geschmolzen ist und somit Rückstände am Zugstab zurückblieb.

Die beiden unteren Bilder zeigen zwei verschiedene Bereiche eines Zugstabs einer Haftprobe nach der mechanischen Prüfung. Beide Bilder zeigen eine deutlich größere Menge an Ablagerungen auf der Oberfläche im Vergleich zur Blindprobe. Die Ablagerungen verdecken teilweise die Schmirgelriefen. In manchen Bereichen ist die Ablagerung so dick, dass keine Elektronenableitung mehr möglich ist. Diese Bereiche sind in den Bildern weiß dargestellt. Es kann davon ausgegangen werden, dass es sich bei den Ablagerungen um Polystyrol aus der Matrix handelt. Der Haftvermittler hat partiell eine Verbindung erzeugt, die stabiler ist als die Kohäsionskräfte der Matrix. Die Bilder lassen schließen, dass ein unregelmäßiges Versagen vorliegt, also nicht einheitlich die Verbindung zwischen Haftvermittler und Metall oder die zwischen Haftvermittler und Polymermatrix oder die Kohäsion eines Werkstoffs versagt hat. Wird von der idealisierten Monoschicht ausgegangen, ist die Frage nach dem Versagen an den Stellen, an denen kein kohäsives Versagen der Matrix vorliegt, nicht zu klären. Eine Monoschicht des Haftvermittlers liegt außerhalb des Messbereiches der Rasterelektronenmikroskopie.

Neben einem Zugstab aus einem Polystyrol/Stahl-Verbund wurde ebenfalls ein Zugstab aus einem HIPS/Stahl-Verbund mit $S_{64} B_{53}^{85} Si^{99} P^{58}$ als Haftvermittler nach einer mechanischen Prüfung betrachtet. Dabei ist auffällig, dass der Zugstab einer Haftprobe aus dem HIPS/Stahl-Verbund deutlich größere und lückenlose HIPS-Ablagerungen auf der Oberfläche zeigt als der aus einem Polystyrol/Stahl-Verbund (vgl. Abbildung 86). Es scheint als würde sich im Fall mit HIPS als Matrixpolymer eine flächendeckendere Verbindung ergeben. Dies unterstützt die Beobachtung aus den Zugversuchen, bei denen im Fall von HIPS deutlich höhere Zugkraftmaxima erreicht wurden als bei Polystyrol als Matrixpolymer.

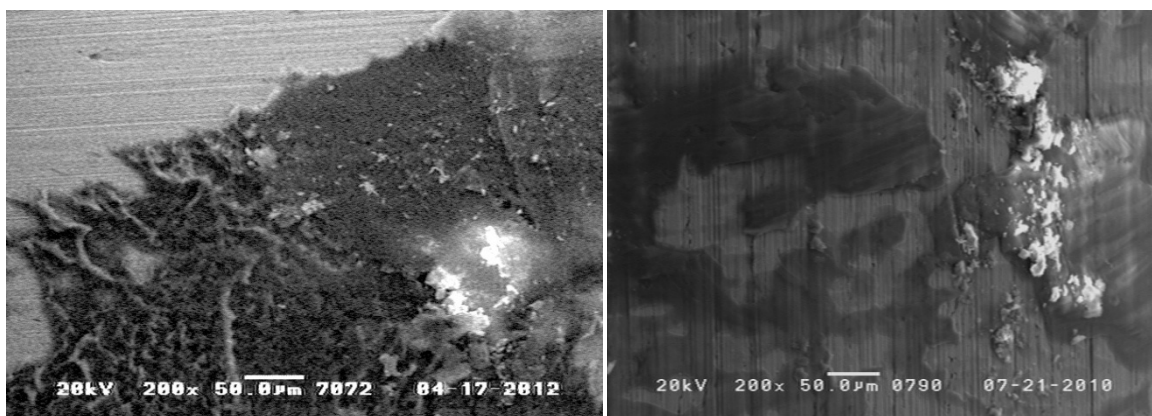


Abb. 86: REM-Bilder: links: der Zugstab einer Haftprobe mit HIPS als Matrixpolymer, mit flächendeckenden Ablagerungen von HIPS auf der Stahloberfläche; rechts: im Vergleich das Bild mit Polystyrol als Matrixpolymer.

Auch wenn eine durchgehende haftvermittelnde Schicht mittels REM nicht identifizierbar ist, konnte die haftvermittelnde Wirkung visualisiert werden. Durch den Unterschied der Ablagerungen auf Blind- und Haftprobe nach einer mechanischen Prüfung konnte verdeutlicht werden, dass Polystyrol durch den Einsatz von $S_{64}B_{53}^{85}Si^{99}P^{58}$ als Haftvermittler besser an Stahl haftet als ohne.

Um die Beschaffenheit der haftvermittelnden Schicht aus $S_{64}B_{53}^{85}Si^{99}P^{58}$ direkt zu betrachten, wären TEM-Aufnahmen der Phasengrenzfläche hilfreich. Allerdings ist es nicht möglich, Ultradünnschnitte von einem Polymer anzufertigen, das auf einer Metalloberfläche angebunden ist.

8.8.2. Kontaktwinkelmessungen

Mit Kontaktwinkelmessungen ist eine Aussage über die Hydrophilie der Oberfläche des Stahls, bzw. imprägnierten Stahls möglich. Im Vergleich zu den Werten für Polystyrol kann abgeschätzt werden, wie die Verträglichkeit der imprägnierten Oberfläche mit dem Matrixpolymer ist. Bei einem Kontaktwinkel kleiner 90° wird von einer guten Benetzung und bei der Verwendung von Wasser als Flüssigkeit von einer hydrophilen Oberfläche gesprochen. Bei einem Kontaktwinkel größer 90° spricht man im Gegensatz dazu von einer hydrophoben Oberfläche.^[125]

Die Messungen wurden mit einem konventionellen Kontaktwinkelmessgerät durchgeführt. Zur Probenherstellung wurden Stahlplättchen verwendet, die gemäß der allgemeinen Vorschrift zur Erzeugung von Standardprüfkörpern vorbehandelt wurden. Anschließend wurde mittels Dip-coating-Verfahren eine Schicht aus $S_{64}B_{53}^{85}Si^{99}P^{58}$ auf den Plättchen erzeugt. Dazu kam eine Lösung aus $S_{64}B_{53}^{85}Si^{99}P^{58}$ in THF mit der Konzentration 30 mg/ml zum Einsatz. Die Blindprobe wurde direkt nach der Vorbehandlung vermessen.

Als Vergleich wurde in einer ersten Versuchsreihe der Kontaktwinkel auf einer blanken Stahloberfläche ermittelt. Der gemittelte Kontaktwinkel für die blanken Stahloberfläche ergab sich zu 57° und damit im hydrophilen Bereich. Dies lässt sich mit Metallhydroxid, bzw. -oxidgruppen auf der Stahloberfläche erklären.

In einer zweiten Versuchsreihe wurde daraufhin der Kontaktwinkel auf einer imprägnierten Stahloberfläche gemessen. Dabei wurde ein gemittelter Kontaktwinkel von 94° erhalten. Dieser Wert liegt deutlich im hydrophoben Bereich. Der Anstieg des Kontaktwinkels im Vergleich zur Blindprobe zeigt, dass sich eine hydrophobe Beschichtung auf der Stahloberfläche befindet. Wird im Vergleich der Kontaktwinkel auf einer Polystyroloberfläche betrachtet, liegt dieser Wert laut Literatur bei $88-95^\circ$.^[126] Die Werte für Polystyrol und die Beschichtung aus $S_{64}B_{53}^{85}Si^{99}P^{58}$ sind damit identisch. Daraus lässt sich schließen, dass die oberste Schicht der Beschichtung aus den Polystyrolsegmenten des Blockcopolymers besteht. Somit konnte gezeigt werden, dass eine Verschlaufung zwischen Polystyrolblock des Haftvermittlers und Matrixpolystyrol ausgehend von der Orientierung der Blockcopolymere sehr gut möglich und die Oberfläche mit dem Matrixpolymer verträglich ist.

8.8.3. Gitterschnitttest

Die Verbundfestigkeit von dünnen Schichten auf Substratoberflächen wird oft mit einem Gitterschnitttest untersucht.^[120] In dieser Arbeit wurde der Test verwendet, um die Anbindung von $S_{64}B_{53}^{85}Si^{99}P^{58}$ an einer Stahloberfläche weiter zu untersuchen. Dafür wurde eine Stahlplatte analog zur allgemeinen Vorschrift zur Erstellung von Standardprüfkörpern vorbehandelt. Anschließend wurden 0,1 ml einer Lösung von $S_{64}B_{53}^{85}Si^{99}P^{58}$ in THF mit einer Konzentration von 30 mg/ml in einem Bereich von ca. 2 cm² auf der Stahlplatte verteilt. Nach dem Verdunsten des Lösungsmittels wurde die Stahlplatte für 15 min auf 200 °C erhitzt. In Anlehnung an DIN EN ISO 2409 wurde das Gitter mit einem handelsüblichen Teppichmesser in die Beschichtung geschnitten. Durch das Schneiden des Gitters trat keine Ablösung der Beschichtung auf. Anschließend wurde ein Tesafilmstreifen auf das Gitter gedrückt und dieser schnell wieder abgezogen. In Abbildung 87 ist die verwendete Stahlplatte mit Beschichtung und Gitter nach dem Abziehtest gezeigt. Zum direkten Vergleich ist ebenfalls die Kennwerttabelle aus DIN EN ISO 2409 gezeigt.



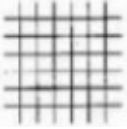
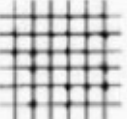
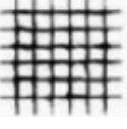
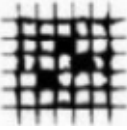
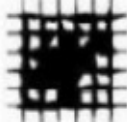
Beschreibung	Oberfläche	Kennwert ISO
Die Seitenränder sind vollkommen glatt. Kein Teilstück des Anstrichs ist abgeplatzt.		GT 0
An den Schnittpunkten der Gitterlinien sind kleine Splitter des Anstrichs abgeplatzt; abgeplatzte Fläche etwa 5 % der Teilstücke.		GT 1
Der Anstrich ist längs der Schnittränder und/oder an den Schnittpunkten der Gitterlinien abgeplatzt; abgeplatzte Fläche etwa 15 % der Teilstücke.		GT 2
Der Anstrich ist längs der Schnittränder teilweise oder ganz in breiten Streifen abgeplatzt und/oder der Anstrich ist von einzelnen Teilstücken ganz oder teilweise abgeplatzt; abgeplatzte Fläche etwa 35 % der Teilstücke.		GT 3
Der Anstrich ist längs der Schnittränder in breiten Streifen und/oder von einzelnen Teilstücken ganz oder teilweise abgeplatzt; abgeplatzte Fläche etwa 65 % der Teilstücke.		GT 4
Jedes Abplatzen, das nicht mehr als Gitterschnitt-Kennwert 4 eingestuft werden kann.		GT 5

Abb. 87: Versuch zum Gitterschnitttest mit Kennwerttabelle; GT 0 wurde erreicht.

Ein direkter Vergleich zwischen der Probe und der Kennwerttabelle zeigt deutlich, dass hier der Kennwertfaktor GT 0 erreicht wurde. Damit haftet das aufgebrachte Blockcopolymer ausgehend von DIN EN ISO 2409 perfekt auf der Metalloberfläche. Die Beschichtung hat die Oberfläche des Stahls so verändert, dass der Streifen Tesafilm beim Abziehen gerissen ist. Zusätzlich hält der Klebstoff des Tesafilms so gut auf der Beschichtung, dass darauf eine klebrige Schicht zurückbleibt. Auf dem Bild sind deutlich Staubpartikel auf dem Teil der Oberfläche zu erkennen, auf der der Tesafilm klebte. Dieser Sachverhalt deutet darauf hin, dass das verwendete Blockcopolymer auch als klassischer Haftvermittler zwischen einem Metallsubstrat und einem Klebstoff eine gute haftvermittelnde Wirkung zeigen sollte.

Mit einem Gitterschnitttest konnte die gute Haftung zwischen einer Schicht aus $S_{64}B_{53}^{85}Si^{99}P^{58}$ und Stahl verifiziert werden. Der Test für Beschichtungen lässt damit ebenfalls erkennen, dass das verwendete Blockcopolymer Potential als Korrosionsschutzbeschichtung hat.

8.8.4. Pyrolyse-GC-MS-Untersuchungen

Die Pyrolyse-GC-MS ist eine analytische Methode, die mit sehr geringen Substanzmengen auskommt. In der Regel sind wenige μg ausreichend, um aussagekräftige Pyrogramme aufzunehmen. Somit ist die Methode prinzipiell gut geeignet, die geringe Menge eines Haftvermittlers nach dem Einsatz in einem Verbund zu identifizieren. Voraussetzung dafür ist, dass eine Möglichkeit gefunden wird, Rückstände des Haftvermittlers aus der Kontaktfläche des Verbunds nach mechanischer Prüfung zu isolieren.

Um eine Vergleichsmöglichkeit zu haben, wurde zuerst eine Lösung von $S_{64}B_{53}^{85}Si^{99}P^{58}$ in THF in einen Pyrolysetiegel gegeben, das Lösungsmittel bei Raumtemperatur verdunstet und von dem Blockcopolymer ein Pyrogramm bei 450 °C erstellt (Abbildung 88).

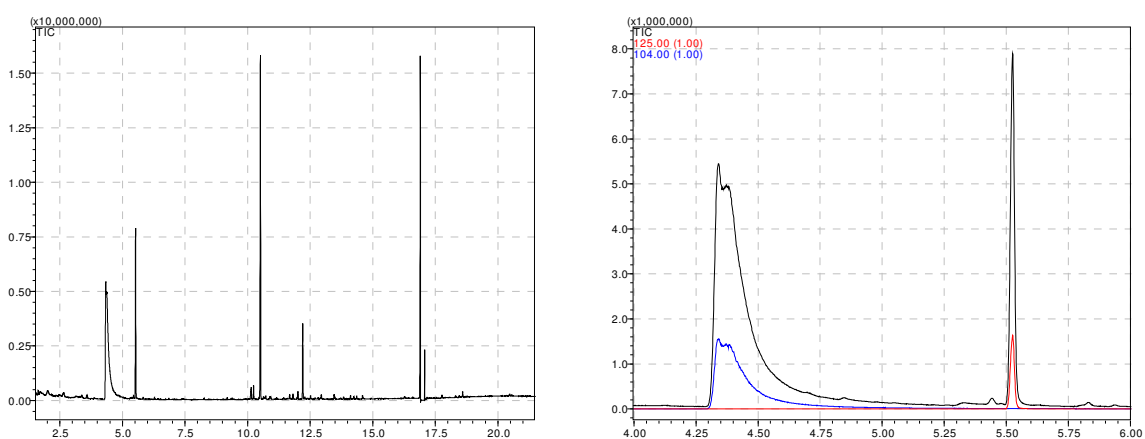


Abb. 88: Pyrogramm von $S_{64}B_{53}^{85}Si^{99}P^{58}$ aus Lösung bei einer Pyrolysetemperatur von 450 °C.

Im Pyrogramm tritt bei 4,5 min ein Signal auf, das dem Fragmentierungsmuster von Styrol gleicht. Dies kann auf die Depolymerisation von Polystyrol zurückgeführt werden. Nach 5,5 min wurde ein Fragmentierungsmuster detektiert, in dem ein Massenpeak bei 125 g/mol auftritt. Weiterhin sind Hauptfragmente mit den Massen 97 g/mol und 79 g/mol zu erkennen.

Dies entspricht dem Fragmentierungsmuster einer Phosphonsäurediethylestergruppe. Mit dem Signal bei 5,5 min im Pyrogramm ist damit der Haftvermittler auch in weiteren Messungen identifizierbar. Weitere Signale zeigen sich bei 12,2 und 16,9 min. In den zugehörigen Fragmentierungsmustern tritt jeweils ein Signal mit hoher Intensität bei 91 g/mol auf. Im weiteren Zerfall zeigt sich das Signal für ein zerfallenes Benzolderivat bei 77 g/mol. Daraus lässt sich schließen, dass die Signale bei 12,2 und 16,9 min Fragmenten vom Polystyrolblock des Blockcopolymers zugeordnet werden können. Bei 10,5 min findet sich im Pyrogramm das Fragmentierungsmuster von BHT. BHT ist als Stabilisator in THF und gelangt durch das Verdunsten des Lösungsmittels im Pyrolysetiegel in die Probe, da es nicht mit verdunstet. Auf eine Abtrennung wurde verzichtet, da keine Überlagerung des BHT-Signals mit den Signalen des Haftvermittlers auftritt.

Nach der Aufnahme des Pyrogramms von $S_{64}B_{53}^{85}Si^{99}P^{58}$ in Lösung wurde versucht, ob es möglich ist, Rückstände der Haftvermittlerschicht eines Polymer/Metallverbunds auf einem Zugstab, bzw. an der Matrix nach der mechanischen Prüfung mit Hilfe der Pyrolyse-GC-MS zu identifizieren. Dafür wurde ein Standardprüfkörper analog zu Kapitel 6.3.1. vermessen und der Stab komplett aus der Matrix gezogen. Anschließend wurde der Stab für 2 min in einen Pyrolysetiegel, mit THF gefüllt, gestellt. Nach Verdunsten des Lösungsmittels wurde ein Pyrogramm erstellt. Darin konnten ausschließlich Fragmente von Polystyrol identifiziert werden. Das Pyrogramm ähnelt dem in Abbildung 89 gezeigten, nur ohne die Signale für die Phosphonsäureestergruppe.

Nach der Untersuchung des Rückstands auf dem Zugstab wurde die Polymermatrix des Standardprüfkörpers entzwei gebrochen. An den Stellen an denen der Zugstab eingeschmolzen war, wurde die Oberfläche abgekratzt und die Raspeln in einem Pyrolysetiegel mit THF gelöst. Nach Verdunsten des Lösungsmittels wurde ein Pyrogramm aufgenommen. Darin konnten ebenfalls ausschließlich Fragmente von Polystyrol identifiziert werden.

Damit war es nicht möglich, das haftvermittelnde Blockcopolymer nach einer mechanischen Prüfung mit der Pyrolyse-GC-MS nachzuweisen. Wie erwähnt, kommt die Methode mit geringen Problemengenen aus. Wird allerdings von einer Anbindung der Haftvermittlermoleküle an die Stahloberfläche angenommen, sind diese nicht in THF löslich und es verbleiben nur Reste von Polystyrol in der Probe. Wird weiterhin davon ausgegangen, dass es Haftvermittlermoleküle gibt, die nicht an die Oberfläche anbinden, würde eine chemische Veränderung dieser bei der Herstellung der Polymer/Metall-Verbünde erklären, warum die Signale für $S_{64}B_{53}^{85}Si^{99}P^{58}$ nicht mehr identifiziert werden können. Eine chemische Veränderung würde andere Eluationszeiten und andere Fragmentierungsmuster ergeben, die ohne Vergleichswerte bei geringer Signalstärke im Vergleich zu Polystyrol im Rauschen verschwinden.

8.8.5. ATR-IR-Untersuchungen

Um Informationen über die chemische Zusammensetzung an der Oberfläche nach einem Versagen des Prüfkörpers zu bekommen, wurden infrarotspektroskopische Untersuchungen durchgeführt. Dazu wurden exemplarisch Prüfkörper des Schälversuchs verwendet. Eine Untersuchung der Standardprüfkörper war aufgrund ihrer Geometrie nicht möglich. Es wird eine glatte Oberfläche benötigt, um aussagekräftige Spektren zu erhalten. Dazu wurden jeweils das Metall und das Polymer des Verbunds auf der ehemaligen Verbindungsfläche untersucht. Anfänglich wurde zu Vergleichszwecken ein IR-Spektrum von der Haftvermittlerbeschichtung auf einer Stahloberfläche aufgenommen, ohne dass Polystyrol darauf geschmolzen wurde. Dabei zeigen sich erwartungsgemäß die Signale, die für $S_{64} B_{53}^{85} Si^{99} P^{58}$ im Bulk gemessen wurden. Werden die Spektren der „Stahl“- und der „Polymer“-Seite nach einem Schälversuch betrachtet, können in beiden Spektren die charakteristischen Banden bei 1250 cm^{-1} und 1030 cm^{-1} für die P=O-, bzw. P-O-C-Gruppen identifiziert werden. Das bedeutet, dass auf beiden Seiten der vormaligen Phasengrenzfläche nach einem Versagen Haftvermittlermoleküle zurückgeblieben sind. Die Bande für P=O-Gruppen, die in Phosphonsäuregruppen an Metalloberflächen angebunden sind, liegt laut Literatur bei ca. 1100 cm^{-1} .^[44] Im gleichen Bereich zeigt allerdings schon das funktionalisierte Blockcopolymer ein Signal. Bei den Messungen auf der Metalloberfläche kann das Signal für angebundene P=O-Gruppen im Rauschen nicht identifiziert werden. Aus der Tatsache, dass weiterhin „freie“ Phosphonsäureesterbanden vorliegen, ist zu schließen, dass nicht alle Phosphonsäureestergruppen bei einem Verbundaufbau mit der Metalloberfläche reagieren. Werden mehrere Punkte beider Oberflächen untersucht, sind auf der Metallseite einerseits Bereiche vorhanden an denen die Banden bei 1250 cm^{-1} bzw. 1030 cm^{-1} identifizierbar sind und andererseits Bereiche an denen keine Phosphonsäureesterbanden vorliegen. Auf der Polymerseite sind die Banden nahezu überall nachweisbar. Damit kann gesagt werden, dass qualitativ mehr Phosphonsäureestergruppen auf der „Polymer“-Seite detektiert werden. Dies unterstützt die Theorie, dass überschüssige Haftvermittlermoleküle in die Polymermatrix migrieren. Die Tatsache, dass an beiden Seiten Phosphonsäureestergruppen nachweisbar sind, unterstützt die Vermutung, die aufgrund der REM-Bilder getroffen wurde, dass nicht einheitlich die Verbindung zwischen Haftvermittler und Metall oder die zwischen Haftvermittler und Polymermatrix oder die Kohäsion eines Werkstoffs versagt hat. Es ist von einem uneinheitlichen Versagensmechanismus auszugehen. Abbildung 89 zeigt ein Spektrum für die „Polymer“- und eins für die „Metall“-Seite bei denen die Banden bei 1250 cm^{-1} bzw. 1030 cm^{-1} erkennbar.

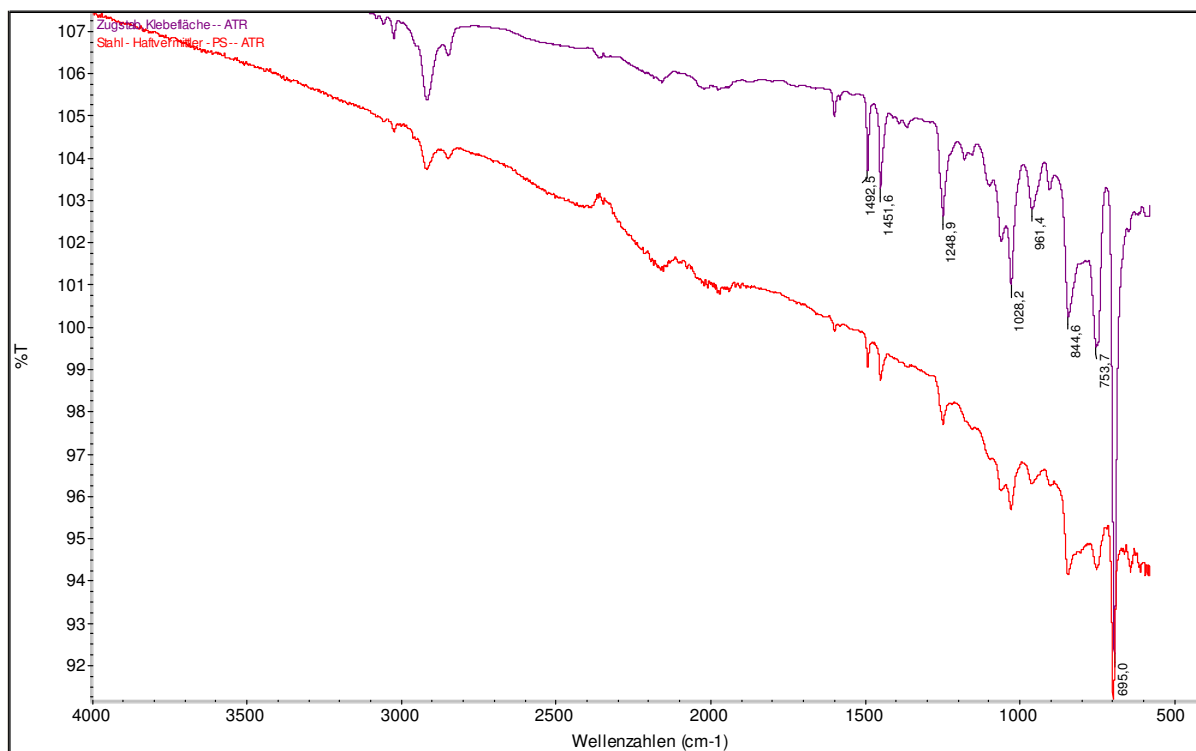


Abb. 89: IR-Spektren für die „Polymer“- und „Metall“-Seite nach einem Schälversuch; oben in lila: „Polymer“-Seite; unten in rot: „Metall“-Seite; beide Spektren zeigen die Banden der Phosphonsäureestergruppe bei 1250 cm^{-1} bzw. 1030 cm^{-1} .

9. Zusammenfassung und Ausblick

Im Rahmen der vorliegenden Dissertation wurden neuartige blockcopolymerbasierte Haftvermittler für Polymer-Metall-Verbünde entwickelt und bezüglich ihrer haftvermittelnden Eigenschaften untersucht. Dazu wurde zunächst geprüft wie sich Phosphonsäureestergruppen grundsätzlich an einem Polybutadienrückgrat anbringen lassen, da diese gut an Metalloberflächen verankert werden können. Schließlich wurde erfolgreich eine zweistufige polymeranaloge Reaktion gefunden, die nach einer Hydrosilylierung der vinylischen Doppelbindung und anschließender Phosphonierung des Spacers zu einem phosphonsäureesterhaltigen Polybutadien führt. Die Ergebnisse wurden schließlich auf Poly(styrol-b-butadien)- und Poly(butadien-b-butadien)-Copolymere übertragen (Abbildung 90). So wurden zwei unterschiedliche Haftvermittlerarten erhalten, die potentielle die Haftung zwischen einem Metall und einem Thermoplasten bzw. einem Metall und einem Elastomer verbessern.

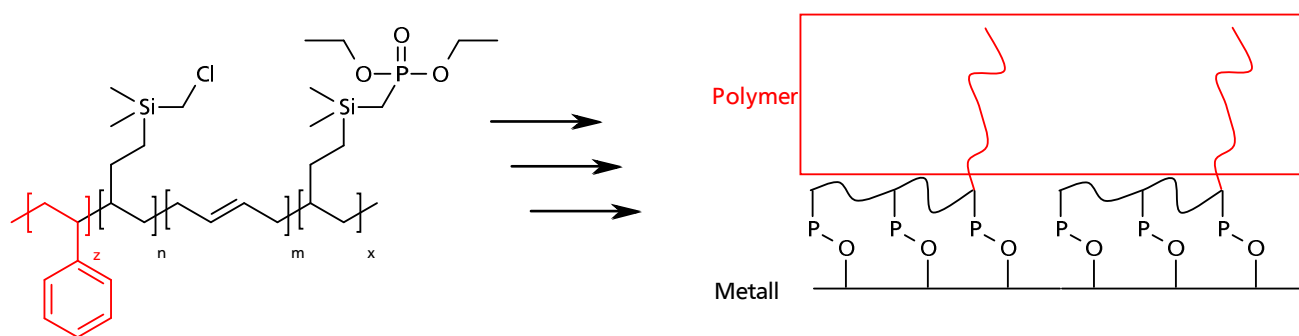


Abb. 90: links: funktionalisiertes Poly(styrol-*b*-butadien)-Copolymer als Haftvermittler für polystyrolbasierte Thermoplasten; rechts: idealisierte Darstellung der Phasengrenzfläche in einem Polymer/Metallverbund.

Zur späteren Untersuchung der Haftvermittlersysteme wurde eine Variation an phosphonsäureesterhaltigen Blockcopolymeren mit verschiedenen Architekturen und Funktionalisierungsgraden synthetisiert und charakterisiert.

Nach erfolgreicher Synthese wurde die haftvermittelnde Wirkung von phosphonsäureesterhaltigen Blockcopolymeren in Polymer/Metall-Verbünden untersucht. Mit den funktionalisierten Poly(styrol-*b*-butadien)-Copolymeren konnten zugfeste Verbünde aus Polystyrol und Stahl erhalten werden, die ohne Klebstoff auskommen.

Mechanische Untersuchungen der Verbünde lieferten eine Vervielfachung der Haftkräfte beim Einsatz der funktionalisierten Poly(styrol-b-butadien)-Copolymere als Haftvermittler gegenüber von Blindproben. Im System Polystyrol/Stahl konnten die Haftkräfte um das 4-fache gesteigert werden. In der idealisierten Darstellung der Phasengrenzfläche wird von einer Monoschicht des Haftvermittlers zwischen den Werkstoffen ausgegangen. Durch eine Variation der Konzentration der Haftvermittlerlösungen beim Auftragen auf den Stahl konnte gezeigt werden, dass die haftvermittelnde Wirkung von dieser Konzentration abhängt. Ob daraus eine Monoschicht resultiert, konnte nicht vollständig geklärt werden. Es könnte auch ein mehrschichtiger Aufbau vorliegen. Beobachtet wurde, dass eine gewisse Konzentration nötig ist, um eine gute haftvermittelnde Wirkung im Verbund zu erzeugen. Unabhängig von der Schichtfrage konnte gezeigt werden, dass die Phosphonsäureestergruppen an der Metalloberfläche angebunden werden und die Polystyrolsegmente sich in der

entgegengesetzten Richtung orientieren. Somit sind sie in der Lage mit der Matrix zu verschlaufen.

Versuche mit unterschiedlichen Funktionalisierungsgraden lassen schließen, dass nicht alle Phosphonsäureestergruppen an der Metalloberfläche anbinden. Dies wird durch die IR-Untersuchungen der Oberfläche bestätigt. Bei einer unregelmäßigen Anbindung ist ebenfalls von einem unregelmäßigen Versagen der Verbünde in der Phasengrenze auszugehen. Dies deckt sich mit den REM-Aufnahmen nach einer Prüfung, bei denen partielle Rückstände von Polystyrol auf der Metalloberfläche beobachtet wurden, es aber auch „blanke“ Stellen gab. Somit hat teilweise die Kohäsion der Matrix und teilweise der Haftvermittler versagt.

Untersuchungen zur Bedeutung des Blocklängenverhältnisses von „Haft-“ zu „Verschlaufungsblock“ in den Haftvermittlern ergaben, dass symmetrische Blockcopolymere bessere haftvermittelnde Eigenschaften zeigen als Asymmetrische. Dies ist auf die Mikrostrukturen der Blockcopolymere zurückzuführen. Eine lamellare Struktur in symmetrischen Blockcopolymeren ermöglicht den Phosphonsäureestergruppen eine einfache Ausrichtung zur Metalloberfläche, während im Fall von funktionalisierten Kugelmizellen in einer Polystyrolmatrix dies deutlich erschwert ist.

Ebenso wurden die Precursor der funktionalisierten Blockcopolymere auf ihre haftvermittelnden Eigenschaften untersucht. Dabei wurde festgestellt, dass schon unfunktionalisierte Poly(styrol-b-butadien)-Copolymere die Haftkräfte in einem Polystyrol/Stahlverbund erhöhen. Die Untersuchungen haben gezeigt, dass dies auf einen physikalische Wechselwirkung der Doppelbindungen der Polybutadienblöcke mit der Metalloberfläche zurückzuführen ist.

Zusätzlich wurde die Übertragbarkeit der Haftvermittler auf weitere Styrolpolymere als Matrixmaterialien, neben reinem Polystyrol, untersucht. Dabei konnte gezeigt werden, dass die Haftung von HIPS genauso wie von SEBS als Matrixmaterialien auf Metalloberflächen durch den Einsatz der gezeigten Haftvermittler verbessert wird. Ein bemerkenswertes Ergebnis dabei ist die Vervielfachung der Haftkräfte über das 5-fache im System HIPS/Stahl.

Weiterhin wurde die Übertragbarkeit der Haftvermittler auf unterschiedliche Metalle, die für den strukturellen Leichtbau interessant sind, erforscht. Für Aluminium und Titan wurden ebenfalls gute Zuwächse der Haftung von Polystyrol auf der Oberfläche erreicht.

Für die Anbindung von polybutadienbasierten Elastomeren konnte keine Verbesserung der Haftung mit funktionalisierten Poly(butadien-b-butadien)-Copolymeren als Haftvermittler erzielt werden. Untersuchungen zur Verbesserung der Haftung in Kautschuk/Metall-Verbünden mit Blockcopolymersystemen stellen für zukünftige Arbeiten allerdings einen interessanten Forschungsbereich dar.

Aber auch im System mit funktionalisierten Poly(styrol-b-butadien)-Copolymeren sind verschiedene Aspekte für zukünftige Forschung interessant. So bleibt synthetisch offen, wie der Phosphonierungsgrad erhöht werden kann, ohne dass Vernetzung auftritt und ob eine solche Erhöhung einen signifikanten Einfluss auf die haftvermittelnde Wirkung hat. Zusätzlich sind weiterführende Untersuchungen zur Anbindung der polymergebundenen Phosphonsäureestergruppen an die Metalloberfläche anzustreben, um das Versagen der Verbünde besser beschreiben zu können. Ein umfangreicher Aspekt ist damit durch die Oberflächenanalytik an der Kontaktstelle der Verbünde gegeben.

Zusätzlich ist eine Übertragung des hier gezeigten Konzepts zur Haftvermittlung auf andere Polymersysteme, vor allem auch solche die nicht anionisch polymerisiert werden können, anzustreben.

Zusammenfassend kann gesagt werden, dass neuartige phosphonsäureesterfunktionalisierte Poly(styrol-b-butadien)-Copolymer in grundlegenden Versuchen erstmals als direkte Haftvermittler ohne zusätzlichen Klebstoff in dreidimensionalen Polymer/Metall-Verbünden erfolgreich eingesetzt wurden. Diese haben ein hohes Potential, die Herstellung einer Vielzahl neuer Werkstoffkombinationen zu ermöglichen.

10. Experimenteller Teil

10.1. Allgemeiner Experimenteller Teil

10.1.1. Synthesen

Die Reagenzien, die für alle hier beschriebenen Synthesen benötigt wurden, wurden bei den Firmen ALFA-AESAR, FISHER SCIENTIFIC UND SIGMA-ALDRICH bezogen. Soweit möglich wurden Reagenzien mit einer Reinheit von 98 % oder höher erworben. Diese wurden, falls nicht anders vermerkt, ohne weitere Aufreinigung eingesetzt. 1,3-Butadien wurde von der Firma LINDE bezogen und über *n*-Buthyllithium gereinigt. Styrol wurde über Calciumhydrid gerührt und vor dem Einsatz in anionischen Polymerisationen frisch überkondensiert. Die Lösungsmittel für inerte Reaktionsführungen wurden unter Verwendung von Stickstoff über Natrium mit Benzophenon als Indikator getrocknet und für den jeweiligen Ansatz frisch destilliert. Für die anionische Polymerisation wurde ebenso verfahren, aber vor der Verwendung zusätzlich mit DPH-Lithium titriert und frisch überkondensiert.

Die polymeranalogen Umsetzungen, die inerte Bedingungen voraussetzen, wurden mit Hilfe konventioneller SCHLENK-Technik durchgeführt. Als Schutzgas wurde Argon 5.0 der Firma LINDE verwendet, das mit einer Hydrosorbpatrone (OXYSORB®) der Firma LINDE nachgereinigt wurde.

Die Hydrierungsreaktionen wurden in einem Edelstahlreaktor der Firma PARR INSTRUMENTS mit einem Fassungsvermögen von 325 ml durchgeführt.

Synthesen von Polybutadienen

Alle in dieser Arbeit dargestellten Polybutadiencopolymere wurden in einem Doppelwandreaktor aus Glas der Firma BÜCHI hergestellt. Es handelte sich um das Modell BEP 280 das mit einem starken Flügelrührer und diversen Anschlüssen zum inerten Befüllen mit Flüssigkeiten oder Gasen ausgestattet war. 1,3-Butadien wurde nach der Reinigung in einem Vorreaktor in einer gekühlten skalierten Bürette kondensiert und konnte von dort definiert in den Hauptreaktor gegeben werden.

10.1.2. Allgemeine Vorschrift zur Erstellung von Standardprüfkörpern

Durchführung:

Es werden 1,5 g Polymergranulat eingewogen. Anschließend wird ein Metallstab mit einer Länge von ca. 165 mm an den Ende begradigt und an einem Ende 70 mm mit Metallschmirgelpapier der Körnung 280 Korn blank geschmirgelt. Bei den Stahlstäben wird so lange geschmirgelt bis die Ummantelung verschwunden ist. Mit einem sauberen trockenen Papiertuch werden Schmirgelstaub und –späne entfernt. Daraufhin wird ein Papiertuch mit konzentrierter Salzsäure benetzt und das geschmirgelte Ende des Metallstabs damit gründlich gereinigt. Direkt im Anschluss wird die Salzsäure unter laufendem Wasser von dem Metallstab abgespült und danach 5 ml THF über das gereinigte Ende des Stabs laufen gelassen. Der Stab wird geschwenkt bis das THF verdunstet ist und direkt in eine Haftvermittlerlösung gegeben. Der Stab taucht dabei 37 mm in die Lösung ein und wird nach 60 min langsam aus der Lösung gezogen. Es wird 30 s bis 1 min gewartet bis das Lösungsmittel verdunstet ist. Anschließend wird der Stab in ein Reagenzglas der Firma VWR mit einem Durchmesser von 15,4 mm gestellt und das Polymergranulat zugegeben. Der Metallstab wird mittig im Reagenzglas mit einer Halterung befestigt. Das so präparierte Reagenzglas wird in ein 220 °C heißes Sandbad gestellt und das Polymergranulat geschmolzen. Befindet sich ein blasenfreier Schmelzkuchen im Reagenzglas wird die Heizung des Sandbads abgestellt und gewartet bis das Reagenzglas mit dem Sandbad abgekühlt ist. Abschließend wird vorsichtig das Reagenzglas entfernt und ein Standardprüfkörper erhalten. Die Abmessungen des Standardprüfkörpers sind ein ca. 165 mm langer Metallstab mit einem ca. 11 mm hohen Polymerstück am Ende, das einen Durchmesser von 14,5 mm hat.

Haftvermittlerlösungen:

Alle Haftvermittlerlösungen werden in Reagenzgläsern mit einem Durchmesser von 15,4 mm angesetzt. Dabei eine der Konzentration entsprechende Menge des Haftvermittlers in 5 ml THF gelöst. Somit tauchen alle Metallstäbe 37 mm in alle Lösungen ein und sind nach dem Dip-Coating in diesem Bereich imprägniert.

Daten zu den verwendeten Metallen

Tab. 8: Daten zu den verwendeten Metallen

Metall	Spezifikationen	Kennung	Bezugsquelle
Stahl	Draht $\varnothing = 1,6$ mm; 96,6 % Fe; 1,1 % Mn, 1,1 % Cr, 0,6 % Si, 0,1 % C	SG CrMo 1; Werkstoff- Nr. 1,7339	Schweißfachhandel
	Folie d = 0,25 mm	M-Tech®-F, unlegierter Stahl	Martin®
Titan	Draht $\varnothing = 1$ mm; 99,99 % rein	Titanium, wire	Alfa-Aesar
Aluminium	Draht $\varnothing = 2$ mm; 95 % Al, 5 % Mg	SG AlMg 5; Werkstoff- Nr. 3.3555	Schweißfachhandel

Daten zu den verwendeten kommerziellen Polymeren

Tab. 9: Daten zu den verwendeten kommerziellen Polymeren

Polymer	Erzeuger	Kennung	Spezifikationen
Polystyrol	BASF	143 E	$M_n = 129$ kg/mol; PDI = 2,02 (gemessen)
HIPS	BASF	PS 454 c	
SEBS	Kuraray	Septon 8004	Styrolanteil in wt%: 31
mal. SEBS	Kraton	FG1901GT	Styrol/Kautschuk-Verhältnis: 30/70 Gebundene Maleinsäureanhydridgruppen: 1,4 – 2,0 %w

10.1.3.Charakterisierung

NMR-Spektroskopie

Die NMR-spektroskopischen Untersuchungen wurden bei 300 K mit den Spektrometern ARX-300 sowie DRX-300 (^1H -NMR bei 300 MHz und ^{31}P bei 121 MHz) und ARX-500 (^1H -NMR bei 500 MHz) der Firma BRUKER durchgeführt. Die chemischen Verschiebungen sind in ppm mit Tetramethylsilan als internem Standard angegeben.

Gelpermeationschromatographie

Die GPC Messungen wurden mit einer KONTRON 420 HPLC-Pumpe über PSS SDV Säulen (10^3 \AA , 10^4 \AA und 10^5 \AA) mit einem ERMA ERC-7510 RI-Detektor, bzw einem WATERS 486 UV-Detektor durchgeführt. Als Eluent kam dabei THF zum Einsatz. Die Kalibration erfolgte mit Polystyrolstandards. Die Konzentration der Polymerlösungen betrug 2,5 mg/ml. Die Messungen wurden anschließend mit der Software PSS WINGPC UNITY ausgewertet.

Rasterelektronenmikroskopie (REM)

Die REM-Untersuchungen wurden mit einem SM 300 Rasterelektronenmikroskop der Firma TOPCON durchgeführt. Die Proben wurden unbesputtert mit speziellem doppelseitigem Klebeband auf dem Probenträger befestigt und untersucht.

Transmissionselektronenmikroskopie (TEM)

Die TEM-Untersuchungen wurden an einem CEM 902 Elektronenmikroskop der Firma ZEISS bei einer Beschleunigungsspannung von 80 kV durchgeführt. Die gezeigten Bilder wurden im Hellfeldmodus mit einer Slow-Scan-Digitalkamera der Firma PRO SCAN fotografiert. Die Kamerakontrolle erfolgte mit Hilfe der Software VARIO VISION PRO von der Firma LEO. Die Probenpräparation erfolgte aus Lösung mittels Fließgießtechnik. Die Probe wurde in Epoxidharz eingebettet, danach wurden mit einem LEICA ULTRACUT UCT-Ultramikrotom mit einem Diamantmesser der Firma LEICA 50 nm dicke Dünnschnitte angefertigt, die anschließend, auf Kupfergrids fixiert, in den Probenhalter des Mikroskops eingesetzt wurden.

Infrarotspektroskopie

Die IR-Untersuchungen wurden mit einem NICOLET 8700 FTIR-Spektrometer durchgeführt. Das Spektrometer war mit einer DURASAMPL/R ATR-Einheit mit Diamant ATR-Sensor ausgestattet. Die Proben wurden im festen Zustand vermessen. Die Auswertung der Spektren erfolgte mit der Software OMNIC, Version 7.3.

Kontaktwinkelmessungen

Die Kontaktwinkelmessungen erfolgten mit einem Gerät des Typs DSA 100 der Firma KRÜSS mit automatischer Einzeldosiereinheit. Die Messungen wurden mit 5 DL-Tropfen durchgeführt.

Pyrolyse GC-MS

Die Pyrolyse GC-MS-Untersuchungen wurden mit einem Pyrolysator PY-2020iD der Firma FRONTIER LAB und einer GC/MS-Einheit GCMS-QP2010 Plus der Firma SHIMADZU durchgeführt. Als Trägergas wurde Helium 5.0 verwendet. Die Proben wurden bei einer Temperatur von 450 °C pyrolysiert und nach Durchlaufen der GC-Säule in der Massenspektrometrie im Scanbereich von 33 m/z bis 300 m/z untersucht. Die Auswertung erfolgte mit dem Programm GCMSOLUTION, Version 2.70. Die erhaltenen Pyrogramme, bzw. Massenspektren wurden mit der Datenbank NIST 08 zur Identifizierung der Signale verglichen.

Zugprüfmaschine

Die mechanischen Zugprüfungen wurden mit einer statistischen Materialprüfmaschine der Firma ZWICK/ROELL durchgeführt. Es kam das Modell der ZWICKI-LINE mit einer maximalen Zug/Druckkraft von 2,5 kN zum Einsatz. Die Messungen wurden mit konstant ansteigender Weglängenänderung bei einem Wert von 1 mm/min durchgeführt und dabei die Zugkräfte ermittelt. Die Zugkräfte wurden für alle Versuche in Kilogramm ausgegeben und die Dehnung in Millimeter. In Kapitel 8.8. bis 8.12. sind die Koordinaten der maximalen Zugkraft gegen die Dehnung aus den Zugdehnungsdiagrammen tabellarisch angegeben.

10.2. Copolymersynthesen

10.2.1. Poly(styrol-*b*-butadien)-Copolymere

Darstellung von $S_{64}B_{53}^{85}$

Reaktionsgleichung:

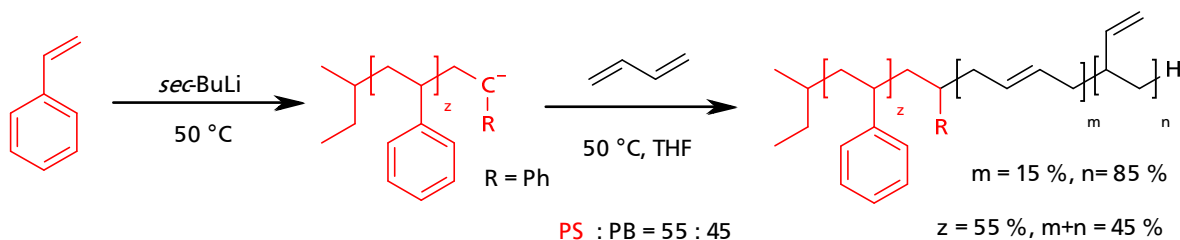


Abb. 91: Darstellung von $S_{64}B_{53}^{85}$.

Durchführung:

In einem Glasreaktor, wie unter 10.1.1. beschrieben, werden 300 ml trockenes Cyclohexan vorgelegt, der Reaktor wird auf 50 °C erwärmt und 0,3 ml (0,48 mmol) *sec*-Buthyllithium (1,6 M in Cyclohexan) in 30 ml Cyclohexan werden zugegeben. Daraufhin werden 26,6 g (0,25 mol) reines Styrol in 20 ml Cyclohexan zugegeben und eine Stunde gerührt. Die Reaktionsmischung nimmt eine rote Farbe an. Anschließend werden 35 ml trockenes THF und danach 13,3 g (0,25 mol) 1,3-Butadien zugeführt. Direkt nach der Zugabe des 1,3-Butadiens verschwindet die rote Farbe. Nach 30 min Rühren bei 50 °C wird die Reaktion mit 2 mL Methanol in 20 ml Cyclohexan abgebrochen. Das Produkt wird in Methanol gefällt und filtriert. Es wird ein weißer Feststoff als Produkt erhalten, der bei 40 °C im Vakuum getrocknet wird.

Ausbeute:

Es werden 38,52 g (97 % der theoretischen Ausbeute) an Produkt erhalten.

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): $\delta = 7,07$ (m, $-\text{C}_{\text{arom.}}\text{H}-$), $6,61$ (m, $-\text{C}_{\text{arom.}}\text{H}-$), $5,51$ (m, $-\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$), $5,36$ (m, $-\text{CH}=\text{CH}-$), $4,97$ (m, $-\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$), $2,07$ (m, $-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{}$), $1,46$ (s, $-\text{CH}_2-$) ppm.

GPC (UV-Detektor): $M_n = 117670$ g/mol, $M_w = 119060$ g/mol, PDI = 1,01

GPC (RI-Detektor): $M_n = 117790$ g/mol, $M_w = 119210$ g/mol, PDI = 1,01

Darstellung von $S_{71}B_{10}^{44}$

Reaktionsgleichung:

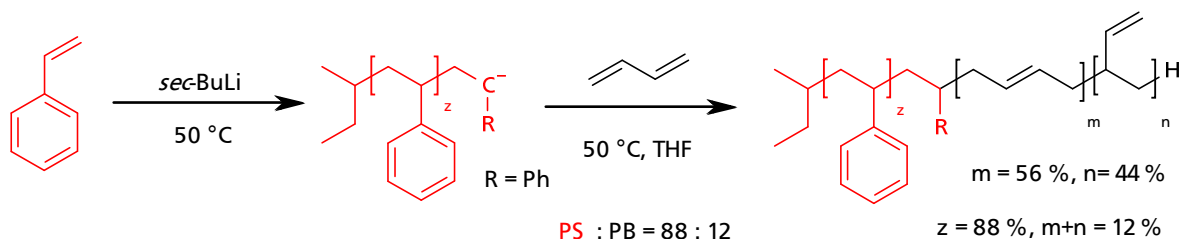


Abb. 92: Darstellung von $S_{71}B_{10}^{44}$.

Durchführung:

In einem Glasreaktor, wie unter 10.1.1. beschrieben, werden 290 ml trockenes Cyclohexan vorgelegt, der Reaktor wird auf 50 °C erwärmt und 0,65 ml (0,84 mmol) *sec*-Buthyllithium (1,3 M in Cyclohexan) in 30 ml Cyclohexan werden zugegeben. Daraufhin werden 53,4 g (0,51 mol) reines Styrol in 30 mL Cyclohexan zugegeben und eine Stunde gerührt. Die Reaktionsmischung nimmt eine rote Farbe an. Es wird eine Probe zur GPC-Analyse des Blocks S entnommen. Anschließend werden 1,2 ml trockenes THF in 30 ml Cyclohexan und danach 4,9 g (0,09 mol) 1,3-Butadien zugeführt. Direkt nach der Zugabe des 1,3-Butadiens verschwindet die rote Farbe. Nach 30 min Rühren bei 50 °C wird die Reaktion mit 2 mL Methanol in 20 ml Cyclohexan abgebrochen. Das Produkt wird in Methanol gefällt und filtriert. Es wird ein weißer Feststoff als Produkt erhalten, der bei 40 °C im Vakuum getrocknet wird.

Ausbeute:

Es werden 56,1 g (96% der theoretischen Ausbeute) an Produkt erhalten

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): $\delta = 7,12$ (m, $-\text{C}_{\text{arom.}}\text{H}-$), $6,64$ (m, $-\text{C}_{\text{arom.}}\text{H}-$), $5,61$ (m, $-\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$), $5,43$ (m, $-\text{CH}=\text{CH}-$), $5,01$ (m, $-\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$), $2,05$ (m, $-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{}$), $1,48$ (s, $-\text{CH}_2-$) ppm.

GPC Block S (UV-Detektor): $M_n = 71103$ g/mol, $M_w = 72319$ g/mol, PDI = 1,01

GPC Block S (RI-Detektor): $M_n = 71180$ g/mol, $M_w = 72345$ g/mol, PDI = 1,01

GPC Block S+B (UV-Detektor): $M_n = 80888$ g/mol, $M_w = 82076$ g/mol, PDI = 1,01

GPC Block S+B (RI-Detektor): $M_n = 80879$ g/mol, $M_w = 82037$ g/mol, PDI = 1,01

10.2.2. Poly(butadien-*b*-butadien)-Copolymere

Darstellung von $B_{34}^{08} B_{34}^{50}$

Reaktionsgleichung:

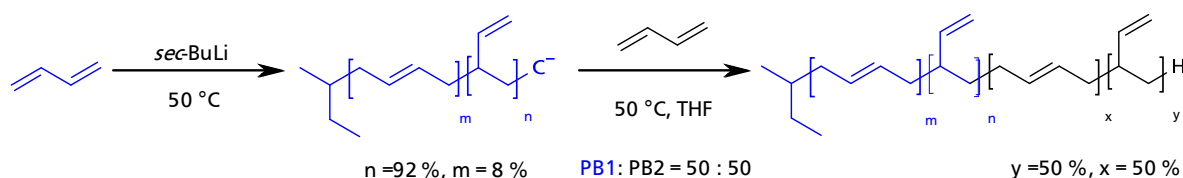


Abb. 93: Darstellung von $B_{34}^{08} B_{34}^{50}$

Durchführung:

In einem Glasreaktor, wie unter 10.1.1. beschrieben, werden 300 ml trockenes Cyclohexan vorgelegt, der Reaktor wird auf 50 °C erwärmt und 0,4 ml (0,52 mmol) *sec*-Buthyllithium (1,3 M in Cyclohexan) in 30 ml Cyclohexan werden zugegeben. Daraufhin werden 15 g (0,28 mol) 1,3-Butadien zugegeben und eine halbe Stunde gerührt. Anschließend wird 1 ml trockenes THF in 30 ml Cyclohexan und danach 15 g (0,28 mol) 1,3-Butadien zugeführt. Nach 30 min Rühren bei 50 °C wird die Reaktion mit 2 mL Methanol in 20 ml Cyclohexan abgebrochen. Das Produkt wird in Methanol gefällt und filtriert. Es wird ein schleimiger Stoff als Produkt erhalten, der bei 40 °C im Vakuum getrocknet wird.

Ausbeute:

Es werden 28,6 g (95 % der theoretischen Ausbeute) an Produkt erhalten.

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): $\delta = 5,57$ (m, 1H, $-\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$) 5,41 (m, 2H, $-\text{CH}=\text{CH}-$), 4,98 (m, 2H, $-\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$) 2,05 (m, $-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{}$), 1,29 (m, $-\text{CH}_2-$) ppm.

GPC (RI-Detektor): $M_n = 67386$ g/mol, $M_w = 68419$ g/mol, PDI = 1,01

Darstellung von $B_{105}^{08} B_{105}^{90}$

Reaktionsgleichung:

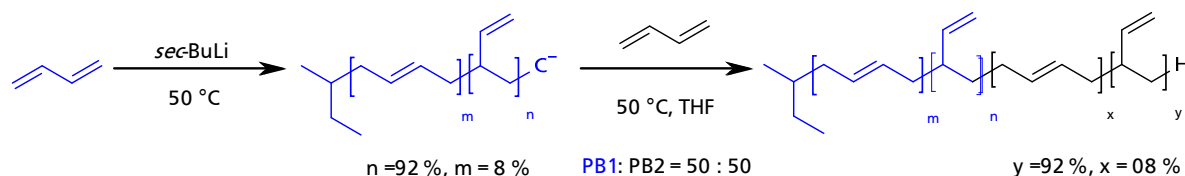


Abb. 94: Darstellung von $B_{105}^{08} B_{105}^{90}$.

Durchführung:

In einem Glasreaktor, wie unter 10.1.1. beschrieben, werden 270 ml trockenes Cyclohexan vorgelegt, der Reaktor wird auf 50 °C erwärmt und 0,3 ml (0,39 mmol) *sec*-Buthyllithium (1,3 M in Cyclohexan) in 30 ml Cyclohexan werden zugegeben. Daraufhin werden 15 g (0,28 mol) 1,3-Butadien zugegeben und eine halbe Stunde gerührt. Anschließend werden 25 ml trockenes THF und danach 15 g (0,28 mol) 1,3-Butadien zugeführt. Nach 30 min Rühren bei 50 °C wird die Reaktion mit 2 mL Methanol in 20 ml Cyclohexan abgebrochen. Das Produkt wird in Methanol gefällt und filtriert. Es wird ein schleimiger Stoff als Produkt erhalten, der bei 40 °C im Vakuum getrocknet wird.

Ausbeute:

Es werden 27,9 g (93% der theoretischen Ausbeute) an Produkt erhalten.

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): $\delta = 5,50$ (m, 1H, $-\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$) 5,40 (m, 2H, $-\text{CH}=\text{CH}-$), 4,95 (m, 2H, $-\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$) 2,05 (m, $-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{}$), 1,19 (m, $-\text{CH}_2-$) ppm.

GPC (RI-Detektor): $M_n = 210030$ g/mol, $M_w = 218210$ g/mol, PDI = 1,03

10.2.3. Statistische Copolymere aus Styrol und Butadien

Darstellung von $S_{91} - \text{ran} - B_{09}^{85}$

Reaktionsgleichung:

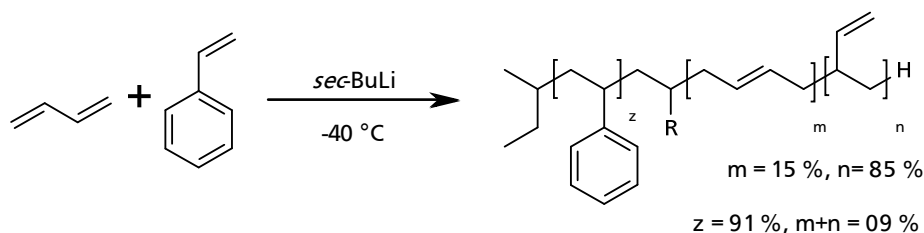


Abb. 95: Darstellung von $S_{91} - \text{ran} - B_{09}^{85}$.

Durchführung:

In einem Glasreaktor, wie unter 10.1.1. beschrieben, werden 250 ml trockenes Cyclohexan und 120 ml trockenes THF vorgelegt, sowie der Reaktor auf $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$ gekühlt. Daraufhin werden 10 g (0,09 mol) reines Styrol in 30 mL Cyclohexan und 0,5 g (0,009 mol) 1,3-Butadien zugegeben. Anschließend werden 0,25 ml (0,32 mmol) *sec*-Buthyllithium (1,3 M in Cyclohexan) in 30 ml Cyclohexan zugegeben und 1,25 h gerührt. Danach wird die Reaktion mit 2 mL Methanol in 20 ml Cyclohexan abgebrochen. Das Produkt wird in Methanol gefällt und filtriert. Es wird ein weißer Feststoff als Produkt erhalten, der bei $40\text{ }^{\circ}\text{C}$ im Vakuum getrocknet wird.

Ausbeute:

Es werden 5,66 g (60% der theoretischen Ausbeute) an Produkt erhalten.

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): $\delta = 7,12$ (m, $-\text{C}_{\text{arom.}}\text{H}-$), $6,63$ (m, $-\text{C}_{\text{arom.}}\text{H}-$), $5,70 - 4,85$ (m, $-\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2/-\text{CH}=\text{CH}-/-\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$), $1,90$ (s, $-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{}$), $1,48$ (s, $-\text{CH}_2-$) ppm.

GPC (UV-Detektor): $M_n = 34940\text{ g/mol}$, $M_w = 40637\text{ g/mol}$, PDI = 1,16

GPC (RI-Detektor): $M_n = 34888\text{ g/mol}$, $M_w = 40553\text{ g/mol}$, PDI = 1,16

10.3. Versuche zur Funktionalisierung von Polybutadien

10.3.1. Versuche zur Hydrophosphonierung der Vinyl Doppelbindung im PB

Versuch zur Darstellung von Polybutadienphosphonsäuredimethylester mit Di-*tert*-Butylperoxid

Reaktionsgleichung:

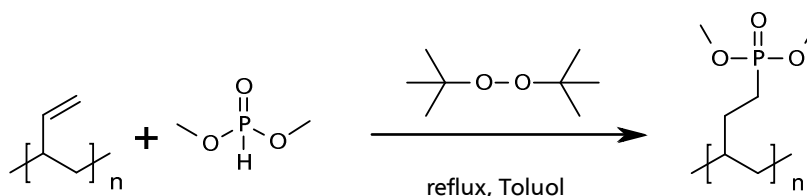


Abb. 96: Darstellung von Polybutadienphosphonsäuredimethylester mit Di-*tert*-Butylperoxid.

Durchführung:

In einem 250 ml Zweihalskolben mit Septum und Rückflusskühler werden 1 g (0,018 mol) B_{36}^{86} in 125 ml trockenem Toluol gelöst. Gleichzeitig werden in einem zweiten Kolben 2 g (0,018 mol) Dimethylphosphit mit 0,2 g (1,6 mmol) Di-*tert*-Butylperoxid gemischt. Die Mischung aus Polybutadien und Toluol wird refluxiert, wobei sich das Polybutadien vollständig auflöst. Anschließend wird die Mischung aus Dimethylphosphit und Di-*tert*-Butylperoxid mittels einer Kanüle in kleinen Portionen über eine Zeit von 15 min zu der refluxierenden Polymerlösung gegeben und für 30 min gerührt. Nachdem die Reaktionsmischung abgekühlt ist, wird sie am Rotationsverdampfer auf 6 ml eingeeengt und das Polymer in 100 ml Methanol gefällt. Der weiße Niederschlag wird zur Agglomeration 16 h gerührt, schließlich mittels eines Büchnertrichters filtriert und im Vakuum bei 40 ° C getrocknet. Es wird kein Produkt erhalten. Das Edukt B_{36}^{86} wird zurückgewonnen.

Versuch zur Darstellung von Polybutadienphosphonsäuredimethylester mit Kalium-*tert*-Butylat

Reaktionsgleichung:

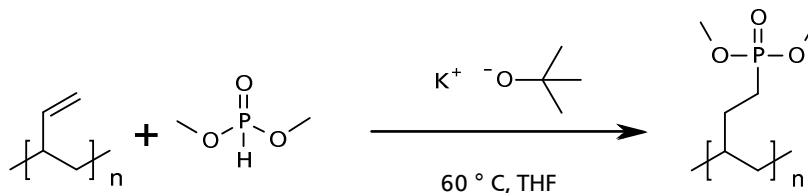


Abb. 97: Darstellung von Polybutadienphosphonsäuredimethylester mit Kalium-*tert*-Butylat.

Durchführung

In einem Zweihalskolben mit Septum und Rückflusskühler mit Gasanschluss wird 1 g (0,018 mol) B_{75}^{84} und 0,4 g (0,0036 mol) Kalium-*tert*-butylat in 25 ml trockenem THF gelöst. Anschließend wird die Mischung entgast und danach auf 60 ° C erhitzt. Daraufhin werden 2 g (0,018 mol) Dimethylphosphit mittels einer Kanüle in kleinen Portionen über eine Zeit von 15 min zugegeben. Die Reaktionsmischung wird für weitere 16 h bei 60 ° C gehalten, danach am Rotationsverdampfer auf 10 ml eingengt und in 100 ml Methanol gegeben. Dabei entsteht ein weißer Niederschlag. Dieser wird mittels eines Büchnertrichters filtriert und im Vakuum bei 40 ° C getrocknet. Es wird kein Produkt erhalten. Das Edukt B_{75}^{84} wird zurückgewonnen.

10.3.2. Versuch zur Epoxidierung der Vinyl Doppelbindung im PB

Versuch zur Darstellung von Polybutadienepoxid mit mCPBA in Ether

Reaktionsgleichung:

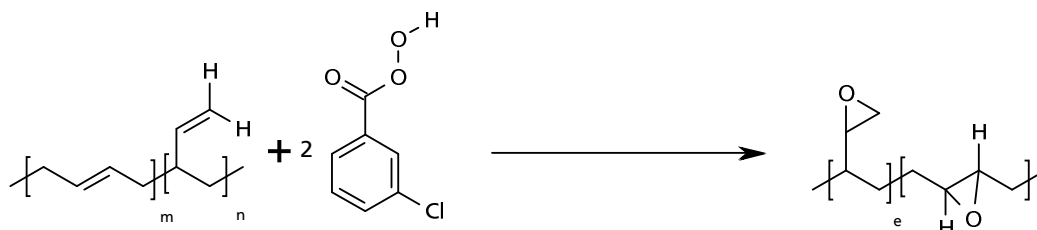


Abb. 98: Darstellung von Polybutadienepoxid mit mCPBA in Ether.

Durchführung:

In einem 50 ml Kolben werden 0,6 g (0,01 mol) B_{75}^{84} in 10 ml Toluol gelöst und auf 0 ° C abgekühlt. Daneben werden 3,8 g (0,02 mol) *meta*-Chlorperbenzoesäure in 30 ml Ether gelöst und ebenfalls auf 0 ° C abgekühlt. Anschließend wird die Polymerlösung langsam über eine Zeit von 15 min in den Ether mit mCPBA getropft. Die Reaktionsmischung wird für 16 h gerührt und daraufhin am Rotationsverdampfer auf 5 ml eingeeengt und in Methanol gegeben. Der entstehende weiße Niederschlag wird mittels eines Büchnertrichters filtriert und im Vakuum bei 40 ° C getrocknet. Es wird kein gewünschtes Produkt erhalten.

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): $\delta = 5,67 - 5,18$ (m, $-\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$ / $-\text{CH}=\text{CH}-$), 4,93 (m, $-\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$), 2,97 - 2,56 (m, $-\text{CH}-\text{O}-\text{CH}-$), 2,12 (m, $-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2$), 1,78 - 0,97 (m, $-\text{CH}_2-$) ppm.

Versuch zur Darstellung von Polybutadienepoxid mit mCPBA in Toluol

Reaktionsgleichung:

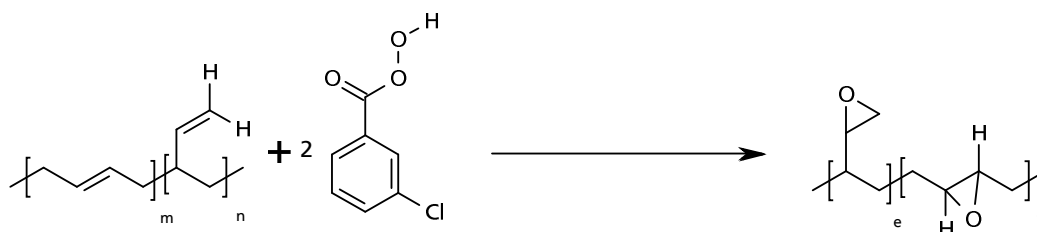


Abb. 99: Darstellung von Polybutadienepoxid mit mCPBA in Toluol.

Durchführung:

In einem 100 ml Rundkolben werden 0,5 g (0,009 mol) B_{75}^{84} und 3,2 g (0,018 mol) *meta*-Chlorperbenzoesäure in 30 mL Toluol gelöst und für 30 min refluxiert. Nachdem die Reaktionslösung abgekühlt ist, wird sie am Rotationsverdampfer auf 5 ml eingeeengt und anschließend in 100 ml Methanol gegeben. Dabei entsteht ein weißer Niederschlag, der mittels eines Büchnertrichters filtriert und im Vakuum bei 40 ° C getrocknet wird. Es wird kein gewünschtes Produkt erhalten.

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): δ = 5,71 -5,22 (m, $-\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$ / $-\text{CH}=\text{CH}-$), 4,98 (m, $-\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$), 2,92 - 2,66 (m, $-\text{CH}-\text{O}-\text{CH}-$), 2,15 (m, $-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{}$), 1,81 – 0,91 (m, $-\text{CH}_2-$) ppm.

10.3.3. Versuche zur Hydroborierung der vinyllischen Doppelbindung im PB

Reaktionsgleichung:

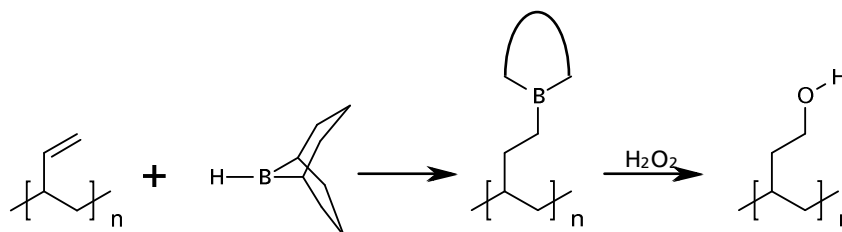


Abb. 100: allgemeine Reaktionsgleichung zur Hydroborierung von Polybutadien.

Allgemeine Durchführung:

In einem passenden Schlenkkolben wird Polybutadien nach Tabelle 10 in trockenem THF gelöst und die Polymerlösung anschließend entgast. Daraufhin wird entsprechend der Tabelle bei RT 9-BBN 0,5 M in THF möglichst schnell mittels einer Kanüle zugegeben. Die Reaktionsmischung wird für 16 h gerührt und danach entsprechend der Tabelle bei RT ein Wasserstoffperoxid 30%/3 M Natriumacetat-Gemisch in einer Zeit von 10 min langsam zugetropft. Es wird 3 h weiter gerührt und dann das Produkt in Methanol ausgefällt. Der entstehende weiße Niederschlag wird mittels eines Büchnertrichters filtriert, mit Methanol gewaschen und im Vakuum bei 40 ° C getrocknet. Bei keinem der dargestellten Ansätze kann das gewünschte Produkt isoliert werden. Die erhaltenen Substanzen sind weiß, nach der Trocknung unlöslich in THF, Toluol und Chloroform. Das Edukt kann in keinem Fall zurückgewonnen werden.

Tab. 10: Angaben zu den einzelnen Hydroborierungsversuchen

Nr	PB	Menge PB in g (mol)	Menge THF in ml	Menge 9-BBN in ml (mol)	Menge H ₂ O ₂ /NaOAc in ml	Ausbeute in g
1	B ⁸⁴ ₇₅	0,56 (0,01)	100	60 (0,03)	10/30	/
2	B ⁸⁴ ₇₅	0,94 (0,017)	50	34 (0,017)	7/30	/
3	B ⁸⁴ ₇₅	0,79 (0,015)	50	30 (0,013)	6/30	/
4	B ⁴⁵ ₇₄	0,56 (0,01)	70	50 (0,025)	5/25	/
5	B ¹⁰ ₇₂	0,56 (0,01)	60	6 (0,003)	3/20	/
6	B ⁴⁵ ₇₄	0,56 (0,01)	100	50 (0,025)	0/0	/

10.4. Hydrosilylierung

10.4.1. Modellreaktion zur Hydrosilylierung von Polybutadien

Darstellung von Dimethylphenylsilanpolybutadien

Reaktionsgleichung:

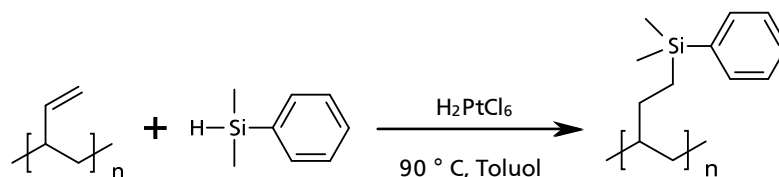


Abb. 101: Darstellung von Dimethylphenylsilanpolybutadien.

Durchführung:

In einem 50 ml Schlenkkolben werden 0,56 g (0,01 mol) B_{75}^{84} und 2 mol% Hexachloroplatinat in 10 ml trockenem Toluol gelöst. Anschließend werden 0,8 mL (0,005 mol) Dimethylphenylsilan zugegeben, die Reaktionsmischung entgast, auf 90 °C erhitzt und für 16 h bei dieser Temperatur gerührt. Nachdem die Lösung abgekühlt ist werden 2 g Aktivkohle zugegeben und für 2 h bei 50 °C weitergerührt. Die Lösung wird daraufhin über einer Fritte mit basischem Aluminiumoxid filtriert, das Polymer in Methanol gefällt und im Vakuum bei 40 °C getrocknet. Als Produkt wird ein schwarzer gummiartiger Feststoff erhalten.

Ausbeute:

Es werden 0,91 g (75 % der theoretischen Ausbeute) mit Katalysator verunreinigtes Produkt erhalten.

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): δ = 7,50 (s, 2H, $-\text{C}_{\text{arom.}}\text{H}-\text{C}_{\text{quart.}}-$), 7,34 (s, 3H, $-\text{C}_{\text{arom.}}\text{H}-$), 5,33 (m, 2H, $-\text{CH}=\text{CH}-$), 4,90 (m, $-\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$), 2,03 (m, $-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{}$), 1,26 (m, $-\text{CH}_2-$), 0,66 (s, 2H, $-\text{Si}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$), 0,25 (s, 6H, $(\text{CH}_3)_2\text{-Si-}$) ppm.

10.4.2. Versuche zur Reaktion von Chlordimethylsilan mit Polybutadien

Darstellung von hydrosilyliertem PB mit Chlordimethylsilan und Weiterreaktion mit Natriumethanolat

Reaktionsgleichung:

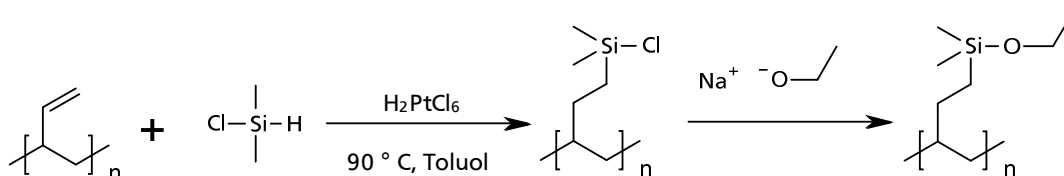


Abb. 102: Darstellung von hydrosilyliertem PB mit Chlordimethylsilan und Weiterreaktion mit Natriumethanolat.

Durchführung:

In einen 100 ml Schlenkkolben mit Spetum werden 0,55 g (0,01 mol) B_{75}^{84} gegeben und 2mol% Hexachloroplatinat zugefügt. Es werden 20 ml trockenes Toluol und 0,82 g (0,0085 mol) Chlordimethylsilan zugegeben, dies entspricht der Molzahl an vinyischen Doppelbindungen im Polybutadien. Die Mischung wird entgast und auf 90 ° C erhitzt. Die Temperatur wird 16 h bei 90 ° C gehalten und nach dem Abkühlen werden 1,3 g (0,019 mol) Natriumethanolat zugefügt. Es wird für weitere 16 h gerührt. Als Rohprodukt wird ein schwarzes klebriges Polymer erhalten. Eine Aufreinigung durch Filtration mittels basischen Aluminiumoxids liefert ein dunkelgraues Produkt.

Ausbeute:

Es werden 1,24 g Rohprodukt erhalten.

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃): 5,48 (m, 2H, -CH=CH-), 4,93 (m, -CH-CH=CH₂), 3,43 (s, -O-CH₂-), 2,05 (m, -CH₂-CH=), 1,27 (m, -CH₂-), 0,47 (m, -Si-CH₂-CH₂-), 0,05 (m, (CH₃)₂-Si-) ppm.

Versuch zur Darstellung von hydrosilyliertem PB mit Chlordimethylsilan und Weiterreaktion mit Dimethyl-(2-Hydroxy)ethylphosphonat

Reaktionsgleichung:

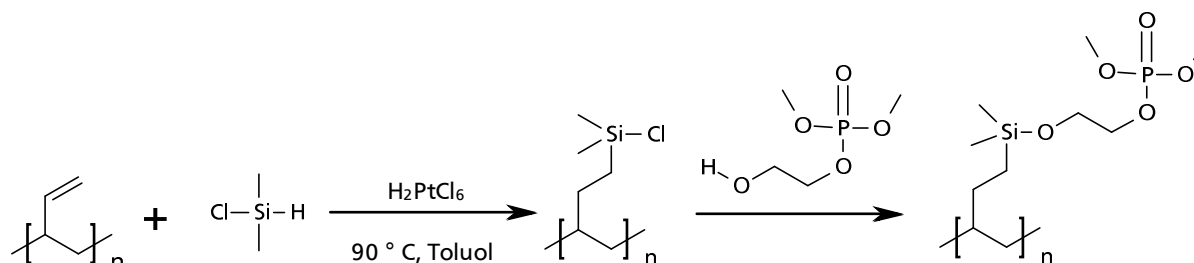


Abb. 103: Darstellung von hydrosilyliertem PB mit Chlordimethylsilan und Weiterreaktion mit Dimethyl-(2-Hydroxy)ethylphosphonat.

Durchführung:

In einen 100 ml Schlenkkolben mit Spetum werden 0,56 g (0,01 mol) B_{75}^{84} gegeben und 2 mol% Hexachloroplatinat zugefügt. Es werden 10 ml trockenes Toluol und 0,85 ml (0,0085 mol) Chlordimethylsilan zugegeben, dies entspricht der Molzahl an vinyischen Doppelbindungen im Polybutadien. Die Reaktionsmischung wird entgast und für 72 h auf 90°C erhitzt. Anschließend wird das Lösungsmittel durch Umkondensation von Toluol zu THF gewechselt. Zu der Lösung werden 2,62 g (0,019 mol) Dimethyl-2-Hydroxyethylphosphonat und 2,5 mL Pyridin mittels einer Kanüle zugegeben. Es wird weitere 2 h gerührt. Eine Aufreinigung durch Filtration mittels basischen Aluminiumoxids und Fällung in Methanol liefert ein dunkelgraues Produkt. Der Rückstand ist nach Trocknung im Vakuum bei 40°C unlöslich in allen gängigen Lösungsmitteln. Das Edukt Polybutadien kann nicht zurück gewonnen werden.

10.4.3. Reaktion von Dimethyl(chlormethyl)silan mit *B*-, *SB*- und *BB*-Polymeren

Allgemeine Reaktionsgleichung:

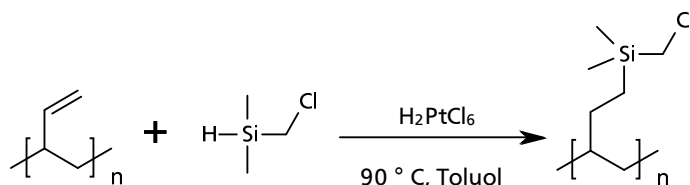


Abb. 104: Allgemeine Reaktionsgleichung zur Hydrosilylierung mit Dimethyl(chlormethyl)silan.

Allgemeine Durchführung:

In einem Schlenkkolben mit Septum werden entsprechend Tabelle 11 ein Precursorpolymer mit 1 mol% Hexachloroplatinat in trockenem Toluol gelöst. Daraufhin wird Dimethyl(Chlormethyl)silan zugegeben und die Mischung entgast. Die Reaktionslösung wird auf 90 ° C erhitzt und für 16 h bei dieser Temperatur gerührt. Nachdem die Mischung abgekühlt ist, wird der Katalysator mittels Filtration über einer Fritte mit neutralem Aluminiumoxid abgetrennt, das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer eingengt und das Produkt in Methanol gefällt. Der Feststoff wird im Vakuum bei 40 °C getrocknet. Als Produkt wird ein weiß bis dunkelgrauer Feststoff erhalten.

Tab. 11: Angaben zu den einzelnen Versuchen zur Reaktion mit Dimethyl(chlormethyl)silan

Nr.	Precursor	Menge an Precursor in g (mol)	Menge an Silan in g (mol)	Menge an Toluol in ml	Ausbeute in g (%)	Aussehen Produkt	DS (silyl.) in %
1	B_{75}^{84}	2,60 (0,047)	4,47 (0,04)	50	5,89 (87)	dg	99
2	B_{74}^{45}	1,12 (0,020)	1,61 (0,015)	20	2,05 (99)	dg	99
3	$S_{64} B_{53}^{85}$	2,0 (0,024)	1,2 (0,011)	20	2,14 (72)	hg	99
4	$S_{71} B_{10}^{44}$	2,5 (0,030)	0,33 (0,0027)	15	1,49 (48)	hg	99
5	$S_{91} - ran - B_{09}^{85}$	1,5 (0,015)	0,16 (0,0015)	15	1,40(89)	w	99
6	$B_{105}^8 B_{105}^{85}$	2,3 (0,043)	2,3 (0,021)	20	4,24 (89)	dg	53
7	$B_{34}^{08} B_{34}^{50}$	2,0 (0,037)	1,0 (0,0094)	30	1,99(62)	dg	44

w = weiß, hg = hellgrau, dg = dunkelgrau

NMR-Daten zu den Ansätzen dieser Versuchsreihe:

Ansatz 1:

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): δ = 5,37 (s, 2H, $-\text{CH}=\text{CH}-$), 2,78 (s, 2H, $-\text{Si-CH}_2\text{-Cl}$), 1,99 (s, $-\text{CH}_2\text{-CH=}$), 1,28 (s, $-\text{CH}_2-$), 0,57 (s, 2H, $-\text{Si-CH}_2\text{-CH}_2-$), 0,11 (s, 6H, $(\text{CH}_3)_2\text{-Si-}$) ppm.

Ansatz 2:

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): δ = 5,37 (s, 2H, $-\text{CH}=\text{CH}-$), 2,78 (s, 2H, $-\text{Si-CH}_2\text{-Cl}$), 1,98 (s, $-\text{CH}_2\text{-CH=}$), 1,30 (s, $-\text{CH}_2-$), 0,57 (s, 2H, $-\text{Si-CH}_2\text{-CH}_2-$), 0,10 (s, 6H, $(\text{CH}_3)_2\text{-Si-}$) ppm.

Ansatz 3:

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): δ = 7,05 (m, $-\text{C}_{\text{arom.}}\text{H-}$), 6,59 (m, $-\text{C}_{\text{arom.}}\text{H-}$), 5,38 (m, $-\text{CH}=\text{CH}-$), 2,78 (s, 2H, $-\text{Si-CH}_2\text{-Cl}$), 1,98 (m, $-\text{CH}_2\text{-CH=}$), 1,39 (s, $-\text{CH}_2-$), 0,57 (s, 2H, $-\text{Si-CH}_2\text{-CH}_2-$), 0,12 (s, 6H, $(\text{CH}_3)_2\text{-Si-}$) ppm.

Ansatz 4:

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): δ = 7,08 (m, $-\text{C}_{\text{arom.}}\text{H-}$), 6,61 (m, $-\text{C}_{\text{arom.}}\text{H-}$), 5,40 (m, $-\text{CH}=\text{CH}-$), 2,80 (s, 2H, $-\text{Si-CH}_2\text{-Cl}$), 1,98 (m, $-\text{CH}_2\text{-CH=}$), 1,47 (s, $-\text{CH}_2-$), 0,60 (s, 2H, $-\text{Si-CH}_2\text{-CH}_2-$), 0,13 (s, 6H, $(\text{CH}_3)_2\text{-Si-}$) ppm.

Ansatz 5:

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): δ = 7,07 (s, breit $-\text{C}_{\text{arom.}}\text{H-}$), 6,61 (s, breit $-\text{C}_{\text{arom.}}\text{H-}$), 5,50 – 4,85 (m, $-\text{CH-CH=CH}_2/-\text{CH=CH-/-CH-CH=CH}_2$), 2,80 – 2,45 (m, $-\text{Si-CH}_2\text{-Cl}$), 1,88 (s, breit $-\text{CH}_2\text{-CH=}$), 1,46 (s, breit $-\text{CH}_2-$), 0,90 (m, $-\text{Si-CH}_2\text{-CH}_2-$), 0,10 (s, $(\text{CH}_3)_2\text{-Si-}$) ppm.

Ansatz 6:

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3): δ = 5,41 (m, $-\text{CH}=\text{CH}-$), 4,95 (m, $-\text{CH-CH=CH}_2$), 2,77 (s, 2H, $-\text{Si-CH}_2\text{-Cl}$), 2,04 (s, $-\text{CH}_2\text{-CH=}$), 1,27 (s, $-\text{CH}_2-$), 0,56 (s, 2H, $-\text{Si-CH}_2\text{-CH}_2-$), 0,10 (s, 6H, $(\text{CH}_3)_2\text{-Si-}$) ppm.

Ansatz 7:

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): δ = 5,40 (m, $-\text{CH}=\text{CH}-$), 4,97 (m, $-\text{CH-CH=CH}_2$), 2,77 (s, 2H, $-\text{Si-CH}_2\text{-Cl}$), 2,06 (m, $-\text{CH}_2\text{-CH=}$), 1,28 (s, $-\text{CH}_2-$), 0,85 (m, $-\text{Si-CH}_2\text{-CH}_2-$), 0,56 (s, 2H, $-\text{Si-CH}_2\text{-CH}_2-$), 0,10 (s, 6H, $(\text{CH}_3)_2\text{-Si-}$) ppm.

GPC-Daten zu den Ansätzen dieser Versuchsreihe:

Ansatz 1:

Keine GPC-Analyse möglich, Produkt stark mit Katalysatorresten verunreinigt

Ansatz 2:

Keine GPC-Analyse möglich, Produkt stark mit Katalysatorresten verunreinigt

Ansatz 3:

GPC (UV-Detektor): $M_n = 135980 \text{ g/mol}$, $M_w = 137840 \text{ g/mol}$, $PDI = 1,01$

GPC (RI-Detektor): $M_n = 136320 \text{ g/mol}$, $M_w = 138180 \text{ g/mol}$, $PDI = 1,01$

Ansatz 4:

GPC (UV-Detektor): $M_n = 77184 \text{ g/mol}$, $M_w = 78663 \text{ g/mol}$, $PDI = 1,01$

GPC (RI-Detektor): $M_n = 77367 \text{ g/mol}$, $M_w = 78749 \text{ g/mol}$, $PDI = 1,01$

Ansatz 5:

GPC (UV-Detektor): $M_n = 36526 \text{ g/mol}$, $M_w = 42524 \text{ g/mol}$, $PDI = 1,16$

GPC (RI-Detektor): $M_n = 36282 \text{ g/mol}$, $M_w = 42327 \text{ g/mol}$, $PDI = 1,16$

Ansatz 6:

Keine GPC-Analyse möglich, Produkt stark mit Katalysatorresten verunreinigt

Ansatz 7:

Keine GPC-Analyse möglich, Produkt stark mit Katalysatorresten verunreinigt

10.5. Hydrierungen

10.5.1. Hydrierung von BSi-Polymeren

Reaktionsgleichung:

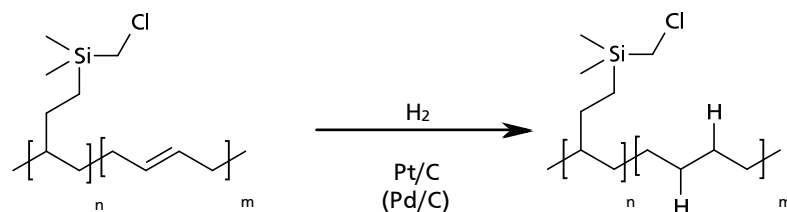


Abb. 105: Hydrierung von BSi-Polymeren.

Durchführung:

Ein BSi-Polymer wird entsprechend Tabelle 12 in trockenem Cyclohexan gelöst. Es werden Platin auf Kohle, 10 % und Palladium auf Kohle, 10 % zugegeben und die Mischung in einen Hydrierautoklaven gefüllt. Der Autoklav wird entsprechend Tabelle 12 sowie bei 50 °C betrieben und das verbrauchte Gas dabei nachdosiert, so dass der H₂-Druck gehalten wird. Anschließend wird der Katalysator mittels einer mit neutralem Aluminiumoxid gefüllten Glasfritte durch Filtration abgetrennt. Dieser Vorgang wird wiederholt bis keine Katalysatorpartikel mehr in der Waschlösung sichtbar sind. Das Lösungsmittel wird am Rotationsverdampfer eingedunstet und das Produkt in Methanol gefällt. Als Produkt werden graue zähe gummiartige Feststoffe erhalten, die bei 40 °C im Vakuum getrocknet werden.

Tab. 12: Angaben zu den einzelnen Hydrierungsreaktionen an BSi-Polymeren

Nr.	BSi	Menge BSi in g (mmol)	Menge Pt(C) in g	Menge Pd(C) in g	H ₂ -Druck in bar	Menge Cyclohexan in ml	Reaktionszeit in h	Ausbeute in g (%)	H ⁿ in %
1	B ⁸⁴ ₇₅ Si ⁹⁹	5,89 (40,6)	2	0,5	40	250	72	3,87 (66)	99
2	B ⁴⁵ ₇₄ Si ⁹⁹	2,17 (21,1)	0,6	0	30	100	24	1,28 (60)	99

NMR-Daten zu den Ansätzen dieser Versuchsreihe:

Ansatz 1:

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ = 2,77 (s, 2H, -Si-CH₂-Cl), 1,25 (s, -CH₂-), 0,55 (s, 2H, -Si-CH₂-CH₂-), 0,10 (s, 6H, (CH₃)₂-Si-) ppm.

Ansatz 2:

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): $\delta = 2,80$ (s, 2H, $-\text{Si-CH}_2\text{-Cl}$), $1,25$ (s, $-\text{CH}_2-$), $0,58$ (s, 2H, $-\text{Si-CH}_2\text{-CH}_2-$), $0,10$ (s, 6H, $(\text{CH}_3)_2\text{-Si-}$) ppm.

GPC-Daten zu den Ansätzen dieser Versuchsreihe:

Ansatz 1:

GPC (RI-Detektor): $M_n = 93368$ g/mol, $M_w = 94832$ g/mol, PDI = 1,01

Ansatz 2:

GPC (RI-Detektor): $M_n = 90620$ g/mol, $M_w = 92210$ g/mol, PDI = 1,01

10.6. ARBUZOV-Reaktion

10.6.1. ARBUZOV-Reaktion an *BHSi*-Polymeren

Reaktionsgleichung:

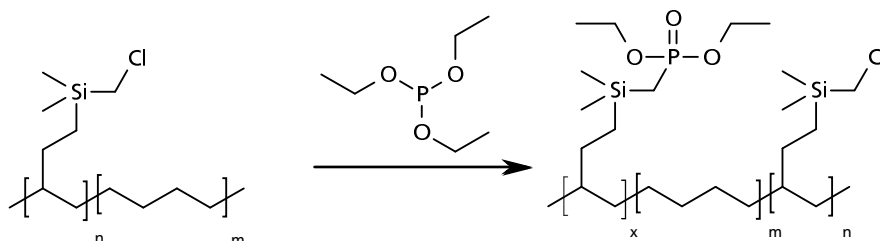


Abb. 106: Allgemeine Reaktionsgleichung zu ARBUZOV-Reaktion an *BHSi*-Polymeren.

Allgemeine Durchführung:

In einem passenden Schlenkkolben mit Septum werden entsprechend Tabelle 13 ein *BHSi*-Polymer in Triethylphosphit gelöst. Die Lösung wird entgast, auf eine der Tabelle zu entnehmende Temperatur erhitzt und bei dieser Temperatur für die entsprechende Zeit gerührt. Nach dem Abkühlen der Reaktionsmischung wird das Produkt in Methanol gefällt, anschließend filtriert, in THF gelöst und erneut in Methanol gefällt. Dies wird so lange wiederholt bis das Produkt nicht mehr nach Triethylphosphit riecht. Danach wird das Produkt bei 40 °C im Vakuum getrocknet. Es werden gummiartige Feststoffe als Produkte erhalten. Die Produkte für die Ansätze 3 und 6 sind nach Trocknung unlöslich in THF, Toluol und Chloroform.

Tab. 13: Angaben zu den einzelnen ARBUZOV-Reaktionen an *BHSi*-Polymeren

Nr.	BHSi	Menge BHSi in g (mmol)	Menge TEP in ml (mol)	Reaktions temp. in °C	Reaktionszeit in h	Ausbeute in g (%)	P^x in %
1	$B_{74}^{45}H^{99}Si^{99}$	0,3 (2,8)	10 (0,06)	50	24	0,29 (69)	0
2	$B_{74}^{45}H^{99}Si^{99}$	0,46 (4,5)	10 (0,06)	100	24	0,47 (70)	12
3	$B_{74}^{45}H^{99}Si^{99}$	0,25 (2,4)	10 (0,06)	150	24	/	n.b.
4	$B_{74}^{45}H^{99}Si^{99}$	0,43 (4,1)	10 (0,06)	100	96	0,4 (65)	61
5	$B_{75}^{84}H^{99}Si^{99}$	0,20 (1,3)	10 (0,06)	100	20	0,21 (70)	15
6	$B_{75}^{84}H^{99}Si^{99}$	0,70 (4,8)	15 (0,09)	100	96	/	n.b.

n.b. = nicht bestimmbar

Die Ausbeute in Tabelle 13 ist auf einen P^a von 100 % bezogen.

NMR-Daten zu den Ansätzen dieser Versuchsreihe:

Ansatz 1:

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): $\delta = 2,80$ (s, 2H, $-\text{Si-CH}_2\text{-Cl}$), $1,25$ (s, $-\text{CH}_2-$), $0,58$ (s, 2H, $-\text{Si-CH}_2\text{-CH}_2-$), $0,10$ (s, 6H, $(\text{CH}_3)_2\text{-Si-}$) ppm.

Ansatz 2:

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): $\delta = 4,05$ (q, $-\text{P-O-CH}_2\text{-CH}_3$) $2,78$ (s, 2H, $-\text{Si-CH}_2\text{-Cl}$), $1,25$ (s, $-\text{CH}_2-$), $0,54$ (s, 2H, $-\text{Si-CH}_2\text{-CH}_2-$), $0,10$ (s, 6H, $(\text{CH}_3)_2\text{-Si-}$) ppm.

$^{31}\text{P-NMR}$ (121 MHz, CDCl_3): $\delta = 33,25$ (s, $-\text{CH}_2\text{-P=O}$) ppm.

Ansatz 3:

Keine NMR-Analyse möglich, Produkt unlöslich

Ansatz 4:

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): $\delta = 4,04$ (q, $-\text{P-O-CH}_2\text{-CH}_3$) $2,78$ (s, 2H, $-\text{Si-CH}_2\text{-Cl}$), $1,25$ (s, $-\text{CH}_2-$), $0,55$ (s, 2H, $-\text{Si-CH}_2\text{-CH}_2-$), $0,10$ (s, 6H, $(\text{CH}_3)_2\text{-Si-}$) ppm.

$^{31}\text{P-NMR}$ (121 MHz, CDCl_3): $\delta = 33,29$ (s, $-\text{CH}_2\text{-P=O}$) ppm.

Ansatz 5:

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): $\delta = 4,05$ (q, $-\text{P-O-CH}_2\text{-CH}_3$) $2,77$ (s, 2H, $-\text{Si-CH}_2\text{-Cl}$), $1,26$ (s, $-\text{CH}_2-$), $0,55$ (s, 2H, $-\text{Si-CH}_2\text{-CH}_2-$), $0,10$ (s, 6H, $(\text{CH}_3)_2\text{-Si-}$) ppm.

$^{31}\text{P-NMR}$ (121 MHz, CDCl_3): $\delta = 33,16$ (s, $-\text{CH}_2\text{-P=O}$) ppm.

Ansatz 6:

Keine NMR-Analyse möglich, Produkt unlöslich

GPC-Daten zu den Ansätzen dieser Versuchsreihe:

Ansatz 4:

GPC (RI-Detektor): $M_n = 84699 \text{ g/mol}$, $M_w = 85897 \text{ g/mol}$, $PDI = 1,01$

Ansatz 5:

GPC (RI-Detektor): $M_n = 95315 \text{ g/mol}$, $M_w = 97040 \text{ g/mol}$, $PDI = 1,01$

10.6.2. ARBUZOV-Reaktion an SBSi-Polymeren

Reaktionsgleichung:

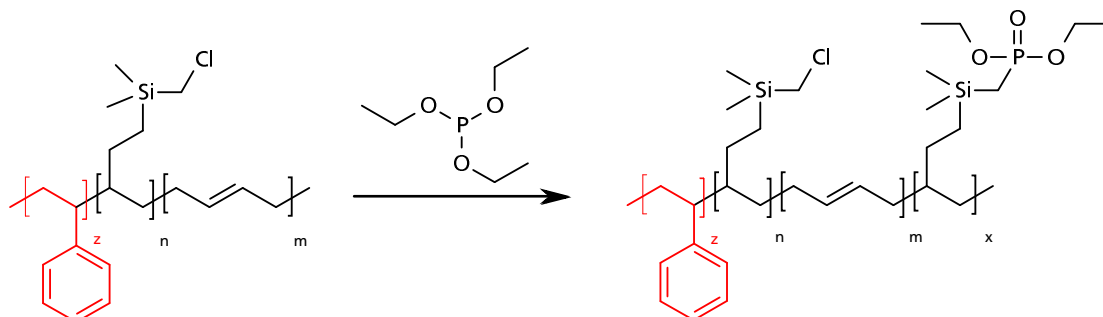


Abb. 107: Allgemeine Reaktionsgleichung zu ARBUZOV-Reaktion an SBSi-Polymeren.

Allgemeine Durchführung:

In einem passenden Schlenkkolben mit Septum werden entsprechend Tabelle 14 ein SBSi-Polymer in Triethylphosphit gelöst. Die Lösung wird entgast, auf 100 °C erhitzt und bei dieser Temperatur für eine der Tabelle zu entnehmenden Reaktionszeit gerührt. Nach dem Abkühlen der Reaktionsmischung wird das Produkt entsprechend der Tabelle gefällt, anschließend filtriert, in Chloroform gelöst und erneut in Methanol gefällt. Dies wird so lange wiederholt bis das Produkt nicht mehr nach Triethylphosphit riecht. Danach wird das Produkt bei 40 °C im Vakuum getrocknet. Es werden zähe Feststoffe als Produkte erhalten. Das Produkt für den Ansatz 4 ist nach Trocknung unlöslich in THF, Toluol und Chloroform.

Tab. 14: Angaben zu den einzelnen ARBUZOV-Reaktionen an SBSi-Polymeren

Nr.	SBSi	Menge SBSi in g (mmol)	Menge TEP in ml (mol)	Reaktionszeit in h	Ausbeute in g (%)	P^x in %	Fällungs mittel
1	$S_{64}B_{53}^{85}Si^{99}$	1,03 (8,1)	15 (0,09)	20	0,99 (73)	20	MeOH
2	$S_{64}B_{53}^{85}Si^{99}$	1,00 (8,0)	20 (0,12)	72	0,94 (72)	42	MeOH
3	$S_{64}B_{53}^{85}Si^{99}$	4,00 (33)	55 (0,33)	96	4,42 (84)	58	MeOH/ H ₂ O 4:1
4	$S_{64}B_{53}^{85}Si^{99}$	1,01 (8,0)	15 (0,09)	120	/	n.b.	MeOH/ H ₂ O 4:1
5	$S_{71}B_{10}^{44}Si^{99}$	0,75 (7,2)	10 (0,06)	96	0,75 (95)	73	MeOH

n.b. = nicht bestimmbar

Die Ausbeute in Tabelle 14 ist auf einen P^a von 100 % bezogen.

NMR-Daten zu den Ansätzen dieser Versuchsreihe:

Ansatz 1:

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): $\delta = 7,07$ (m, $-\text{C}_{\text{arom.}}\text{H-}$), $6,57$ (m, $-\text{C}_{\text{arom.}}\text{H-}$), $5,35$ (m, $-\text{CH}=\text{CH-}$), $4,05$ (m, $-\text{O-P-CH}_2\text{-CH}_3$), $2,77$ (s, 2H, $-\text{Si-CH}_2\text{-Cl}$), $1,89$ (m, $-\text{CH}_2\text{-CH=}$), $1,31$ (s, $-\text{CH}_2\text{-}$), $0,54$ (s, 2H, $-\text{Si-CH}_2\text{-CH}_2\text{-}$), $0,10$ (s, 6H, $(\text{CH}_3)_2\text{-Si-}$) ppm.

$^{31}\text{P-NMR}$ (121 MHz, CDCl_3): $\delta = 33,13$ (s, $-\text{CH}_2\text{-P=O}$) ppm.

Ansatz 2:

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): $\delta = 7,07$ (m, $-\text{C}_{\text{arom.}}\text{H-}$), $6,58$ (m, $-\text{C}_{\text{arom.}}\text{H-}$), $5,34$ (m, $-\text{CH}=\text{CH-}$), $4,07$ (m, $-\text{O-P-CH}_2\text{-CH}_3$), $2,77$ (s, 2H, $-\text{Si-CH}_2\text{-Cl}$), $1,91$ (m, $-\text{CH}_2\text{-CH=}$), $1,31$ (s, $-\text{CH}_2\text{-}$), $0,54$ (s, 2H, $-\text{Si-CH}_2\text{-CH}_2\text{-}$), $0,07$ (s, 6H, $(\text{CH}_3)_2\text{-Si-}$) ppm.

$^{31}\text{P-NMR}$ (121 MHz, CDCl_3): $\delta = 33,12$ (s, $-\text{CH}_2\text{-P=O}$) ppm.

Ansatz 3:

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): $\delta = 7,06$ (m, $-\text{C}_{\text{arom.}}\text{H-}$), $6,58$ (m, $-\text{C}_{\text{arom.}}\text{H-}$), $5,36$ (m, $-\text{CH}=\text{CH-}$), $4,06$ (m, $-\text{O-P-CH}_2\text{-CH}_3$), $2,77$ (s, 2H, $-\text{Si-CH}_2\text{-Cl}$), $1,88$ (m, $-\text{CH}_2\text{-CH=}$), $1,31$ (s, $-\text{CH}_2\text{-}$), $0,54$ (s, 2H, $-\text{Si-CH}_2\text{-CH}_2\text{-}$), $0,11$ (s, 6H, $(\text{CH}_3)_2\text{-Si-}$) ppm.

$^{31}\text{P-NMR}$ (121 MHz, CDCl_3): $\delta = 33,09$ (s, $-\text{CH}_2\text{-P=O}$) ppm.

Ansatz 4:

Keine NMR-Analyse möglich, Produkt unlöslich

Ansatz 5:

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): $\delta = 7,07$ (m, $-\text{C}_{\text{arom.}}\text{H-}$), $6,61$ (m, $-\text{C}_{\text{arom.}}\text{H-}$), $5,40$ (m, $-\text{CH}=\text{CH-}$), $4,06$ (m, $-\text{O-P-CH}_2\text{-CH}_3$), $2,80$ (s, 2H, $-\text{Si-CH}_2\text{-Cl}$), $1,96$ (m, $-\text{CH}_2\text{-CH=}$), $1,33$ (s, $-\text{CH}_2\text{-}$), $0,60$ (s, 2H, $-\text{Si-CH}_2\text{-CH}_2\text{-}$), $0,10$ (s, 6H, $(\text{CH}_3)_2\text{-Si-}$) ppm.

$^{31}\text{P-NMR}$ (121 MHz, CDCl_3): $\delta = 33,27$ (s, $-\text{CH}_2\text{-P=O}$) ppm.

GPC-Daten zu den Ansätzen dieser Versuchsreihe:

Ansatz 1:

GPC (UV-Detektor): $M_n = 116960 \text{ g/mol}$, $M_w = 118800 \text{ g/mol}$, $PDI = 1,01$

GPC (RI-Detektor): $M_n = 117070 \text{ g/mol}$, $M_w = 119010 \text{ g/mol}$, $PDI = 1,01$

Ansatz 2:

GPC (UV-Detektor): $M_n = 112230 \text{ g/mol}$, $M_w = 114160 \text{ g/mol}$, $PDI = 1,01$

GPC (RI-Detektor): $M_n = 112470 \text{ g/mol}$, $M_w = 114410 \text{ g/mol}$, $PDI = 1,01$

Ansatz 3:

GPC (UV-Detektor): $M_n = 106080 \text{ g/mol}$, $M_w = 107530 \text{ g/mol}$, $PDI = 1,01$

GPC (RI-Detektor): $M_n = 106200 \text{ g/mol}$, $M_w = 107660 \text{ g/mol}$, $PDI = 1,01$

Ansatz 4:

Keine GPC-Analyse möglich, Produkt unlöslich

Ansatz 5:

GPC (UV-Detektor): $M_n = 80167 \text{ g/mol}$, $M_w = 81676 \text{ g/mol}$, $PDI = 1,01$

GPC (RI-Detektor): $M_n = 80281 \text{ g/mol}$, $M_w = 81715 \text{ g/mol}$, $PDI = 1,01$

10.6.3. ARBUZOV-Reaktion an $S - ran - BSi$ -Polymeren

Darstellung von $S_{91} - ran - B_{09}^{85}Si^{99}P^{21}$

Reaktionsgleichung:

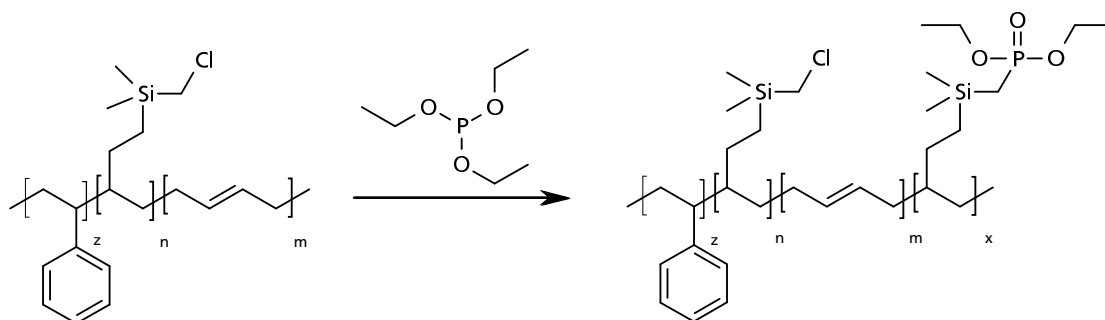


Abb. 108: Darstellung von $S_{91} - ran - B_{09}^{85}Si^{99}P^{21}$.

Durchführung:

In einem 50 ml Schlenkkolben mit Septum werden 0,50 g (0,0048 mol) $S_{91} - ran - B_{09}^{85}Si^{99}$ in 10 ml (0,06 mol) Triethylphosphit gelöst. Die Lösung wird entgast, auf 100 °C erhitzt und bei dieser Temperatur für 96 h gerührt. Nach dem Abkühlen der Reaktionsmischung wird das Produkt in Methanol gefällt, anschließend filtriert, in THF gelöst und erneut in Methanol gefällt. Dies wird so lange wiederholt bis das Produkt nicht mehr nach Triethylphosphit riecht. Danach wird das Produkt bei 40 °C im Vakuum getrocknet. Es wird ein weißer flockiger Feststoff als Produkt erhalten.

Ausbeute: Es werden 0,45 g (88 % der theoretischen Ausbeute) an Produkt erhalten.

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): $\delta = 7,10$ (s, breit $-\text{C}_{\text{arom.}}\text{H}-$), $6,61$ (s, breit $-\text{C}_{\text{arom.}}\text{H}-$), $5,60 - 4,85$ (m, $-\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2/-\text{CH}=\text{CH}-/-\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$), $4,04$ (m, $-\text{O}-\text{P}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$), $2,80 - 2,45$ (m, $-\text{Si}-\text{CH}_2-\text{Cl}$), $1,88$ (s, breit $-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{}$), $1,46$ (s, breit $-\text{CH}_2-$), $0,90$ (m, $-\text{Si}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$), $0,10$ (s, $(\text{CH}_3)_2-\text{Si}-$) ppm.

$^{31}\text{P-NMR}$ (121 MHz, CDCl_3): $\delta = 33,26$ (s, $-\text{CH}_2-\text{P}=\text{O}$) ppm.

GPC (UV-Detektor): $M_n = 36544$ g/mol, $M_w = 42553$ g/mol, PDI = 1,16

GPC (RI-Detektor): $M_n = 36526$ g/mol, $M_w = 42451$ g/mol, PDI = 1,16

10.6.4. ARBUZOV-Reaktion an *BBSi*-Polymeren

Reaktionsgleichung:

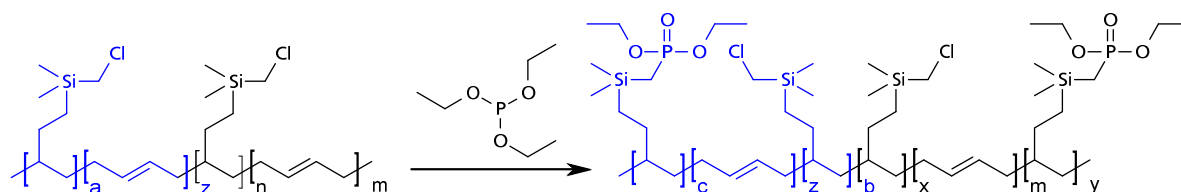


Abb. 109: Allgemeine Reaktionsgleichung zu ARBUZOV-Reaktion an *BBSi*-Polymeren.

Allgemeine Durchführung:

In einem passenden Schlenkcolben mit Septum werden entsprechend Tabelle 15 ein *BBSi*-Polymer in Triethylphosphit gelöst. Die Lösung wird entgast, auf 100 °C erhitzt und bei dieser Temperatur für eine der Tabelle zu entnehmenden Reaktionszeit gerührt. Nach dem Abkühlen der Reaktionsmischung wird das Produkt entsprechend der Tabelle gefällt, anschließend filtriert, in Chloroform gelöst und gefällt. Dies wird so lange wiederholt bis das Produkt nicht mehr nach Triethylphosphit riecht. Danach wird das Produkt bei 40 °C im Vakuum getrocknet. Es werden gummiartige Feststoffe als Produkte erhalten.

Tab. 15: Angaben zu den einzelnen ARBUZOV-Reaktionen an *BBSi*-Polymeren

Nr.	BBSi	Menge SBSi in g (mmol)	Menge TEP in ml (mol)	Reaktions- zeit in h	Ausbeute in g (%)	P^x in %	Fällungs mittel
1	$B_{34}^{08} B_{34}^{50} Si^{49}$	0,53 (7,4)	10 (0,06)	20	0,55 (84)	19	MeOH
2	$B_{34}^{08} B_{34}^{50} Si^{49}$	0,50 (7,0)	10 (0,06)	96	0,53 (86)	49	MeOH
3	$B_{34}^{08} B_{34}^{50} Si^{49}$	0,47 (6,5)	10 (0,06)	120	0,46 (80)	63	MeOH/ H ₂ O 4:1
4	$B_{34}^{08} B_{34}^{50} Si^{49}$	0,32 (4,4)	10 (0,06)	144	0,35 (89)	70	MeOH/ H ₂ O 4:1
5	$B_{105}^{08} B_{105}^{85} Si^{53}$	1,01 (11)	30 (0,18)	96	1,17 (84)	59	MeOH/ H ₂ O 4:1

Die Ausbeute in Tabelle 15 ist auf einen P^a von 100 % bezogen.

NMR-Daten zu den Ansätzen dieser Versuchsreihe:

Ansatz 1:

^1H -NMR (300 MHz, CDCl_3): δ = 5,40 (m, $-\text{CH}=\text{CH}-$), 4,97 (m, $-\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$), 4,05 (q, $-\text{P}-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$) 2,77 (s, 2H, $-\text{Si}-\text{CH}_2-\text{Cl}$), 2,06 (m, $-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{}$) 1,26 (m, $-\text{CH}_2-$), 0,56 (s, 2H, $-\text{Si}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$), 0,10 (s, 6H, $(\text{CH}_3)_2-\text{Si}-$) ppm.

^{31}P -NMR (121 MHz, CDCl_3): δ = 33,19 (s, $-\text{CH}_2-\text{P}=\text{O}$) ppm.

Ansatz 2:

^1H -NMR (300 MHz, CDCl_3): δ = 5,40 (m, $-\text{CH}=\text{CH}-$), 4,97 (m, $-\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$), 4,05 (q, $-\text{P}-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$) 2,77 (s, 2H, $-\text{Si}-\text{CH}_2-\text{Cl}$), 2,06 (m, $-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{}$) 1,30 (m, $-\text{CH}_2-$), 0,56 (s, 2H, $-\text{Si}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$), 0,10 (s, 6H, $(\text{CH}_3)_2-\text{Si}-$) ppm.

^{31}P -NMR (121 MHz, CDCl_3): δ = 33,19 (s, $-\text{CH}_2-\text{P}=\text{O}$) ppm.

Ansatz 3:

^1H -NMR (300 MHz, CDCl_3): δ = 5,39 (m, $-\text{CH}=\text{CH}-$), 4,96 (m, $-\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$), 4,05 (q, $-\text{P}-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$) 2,77 (s, 2H, $-\text{Si}-\text{CH}_2-\text{Cl}$), 2,06 (m, $-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{}$) 1,27 (m, $-\text{CH}_2-$), 0,56 (s, 2H, $-\text{Si}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$), 0,10 (m, 6H, $(\text{CH}_3)_2-\text{Si}-$) ppm.

^{31}P -NMR (121 MHz, CDCl_3): δ = 33,22 (s, $-\text{CH}_2-\text{P}=\text{O}$) ppm.

Ansatz 4:

^1H -NMR (300 MHz, CDCl_3): δ = 5,39 (m, $-\text{CH}=\text{CH}-$), 4,96 (m, $-\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$), 4,05 (q, $-\text{P}-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$) 2,77 (s, 2H, $-\text{Si}-\text{CH}_2-\text{Cl}$), 2,06 (m, $-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{}$) 1,27 (m, $-\text{CH}_2-$), 0,55 (s, 2H, $-\text{Si}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$), 0,10 (m, 6H, $(\text{CH}_3)_2-\text{Si}-$) ppm.

^{31}P -NMR (121 MHz, CDCl_3): δ = 33,16 (s, $-\text{CH}_2-\text{P}=\text{O}$) ppm.

Ansatz 5:

^1H -NMR (300 MHz, CDCl_3): δ = 5,42 (m, $-\text{CH}=\text{CH}-$), 4,95 (m, $-\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$), 4,05 (q, $-\text{P}-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$) 2,77 (s, 2H, $-\text{Si}-\text{CH}_2-\text{Cl}$), 2,06 (m, $-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{}$) 1,29 (m, $-\text{CH}_2-$), 0,55 (s, 2H, $-\text{Si}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$), 0,10 (m, 6H, $(\text{CH}_3)_2-\text{Si}-$) ppm.

^{31}P -NMR (121 MHz, CDCl_3): δ = 33,19 (s, $-\text{CH}_2-\text{P}=\text{O}$) ppm.

10.7. Versuche zur Esterhydrolyse von *BHSiP*, und *SBSiP*-Polymeren

Versuch zur Esterhydrolyse von $B_{74}^{45}H^{99}Si^{99}P^{12}$ mit HCl

Reaktionsgleichung:

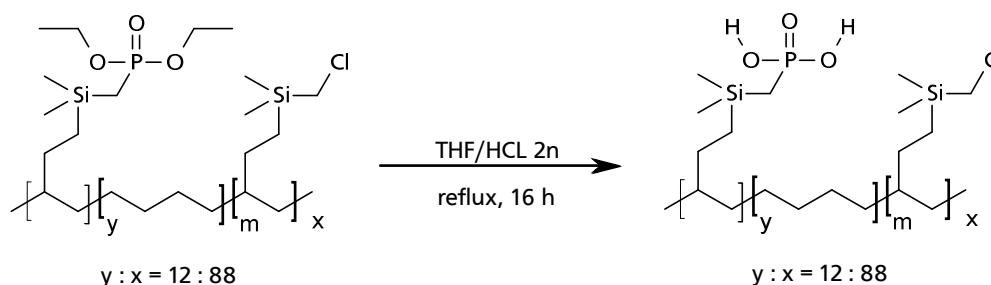


Abb. 110: Reaktionsgleichung zum Versuch zur Esterhydrolyse von $B_{74}^{45}H^{99}Si^{99}P^{12}$.

Durchführung 1:

In einem 50 mL Kolben werden 0,06 g $B_{74}^{45}H^{99}Si^{99}P^{12}$ in 5 mL THF gelöst. Anschließend werden 3 mL HCL 2n und 12 mL THF so zugetropft, dass keine Trübung zu sehen ist. Die Reaktionsmischung wird 16 h refluxiert und daraufhin das Lösungsmittel von THF zu Chloroform gewechselt. Die organische Phase wird mit Wasser gewaschen, mit Natriumsulfat getrocknet und am Rotationsverdampfer das Lösungsmittel entfernt. Der Rückstand ist nicht komplett in Chloroform oder THF löslich. Es wird kein gewünschtes Produkt erhalten.

Durchführung 2:

In einem 100 mL Kolben werden 0,24 g $B_{74}^{45}H^{99}Si^{99}P^{12}$ in 20 mL THF gelöst. Anschließend werden 12 mL HCL 2n und 48 mL THF so zugetropft, dass keine Trübung zu sehen ist. Die Reaktionsmischung wird 16 h bei RT gerührt und daraufhin das Lösungsmittel von THF zu Chloroform gewechselt. Die organische Phase wird mit Wasser gewaschen, mit Magnesiumsulfat getrocknet und am Rotationsverdampfer das Lösungsmittel entfernt. Der Rückstand ist nicht löslich in Chloroform oder THF. Es wird kein gewünschtes Produkt erhalten.

Versuch zur Esterhydrolyse von $B_{74}^{45}H^{99}Si^{99}P^{12}$ mit TMS-Cl

Reaktionsgleichung:

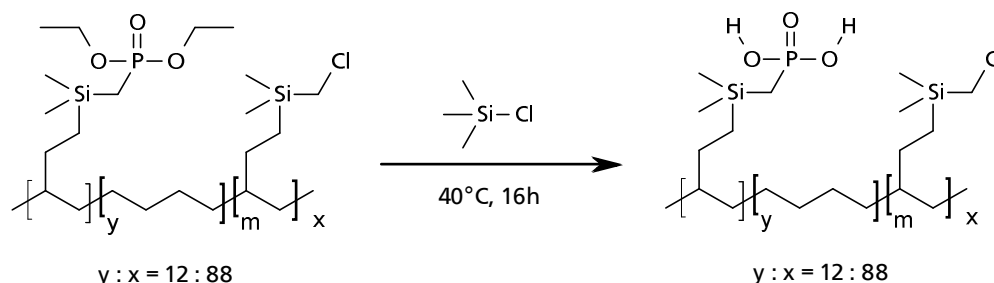


Abb. 111: Reaktionsgleichung zum Versuch zur Esterhydrolyse von $B_{74}^{45}H^{99}Si^{99}P^{12}$

Durchführung:

In einem 100 mL Schlenkkolben mit Septum werden 0,25 g $B_{74}^{45}H^{99}Si^{99}P^{12}$ in 20 mL THF gelöst und 5 ml Trimethylchlorsilan zugegeben. Die Reaktionsmischung wird auf 40 °C erwärmt und anschließend 16 h bei dieser Temperatur gerührt. Die Lösung wird in Methanol gegeben und der entstehende Niederschlag filtriert und bei 40 °C im Vakuum getrocknet. Es wird kein Produkt erhalten. Der trockene Niederschlag ist unlöslich in allen gängigen Lösungsmitteln.

Versuch zur Esterhydrolyse von $S_{64}B_{53}^{85}Si^{99}P^{58}$

Reaktionsgleichung:

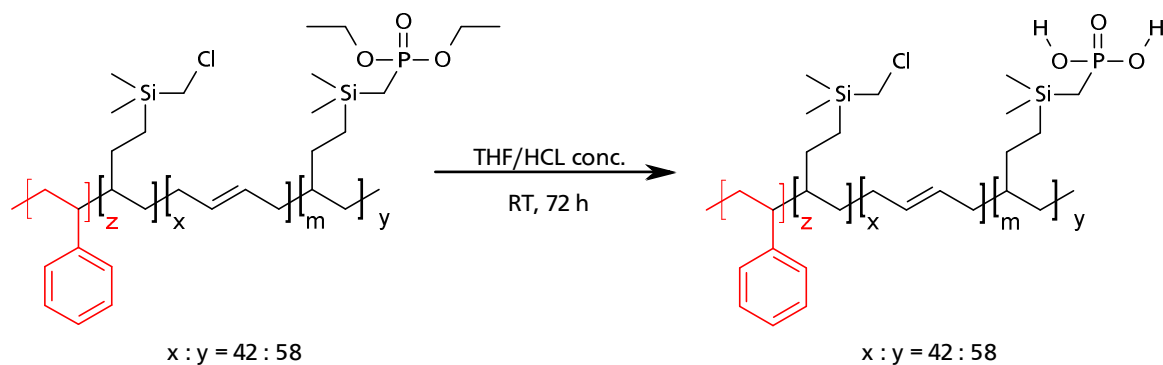


Abb. 112: Reaktionsgleichung zum Versuch zur Esterhydrolyse von $S_{64}B_{53}^{85}Si^{99}P^{58}$

Durchführung:

0,2 g $S_{64}B_{53}^{85}Si^{99}P^{58}$ werden in einem 50 mL Kolben in 10 mL THF gelöst. Es wird ein ml HCL, conc zugetropft und die Reaktionsmischung für 20 h bei RT gerührt. Die Lösung wird in Methanol gegeben, der entstehende Niederschlag filtriert und bei 40 °C im Vakuum getrocknet. Es wird kein Produkt erhalten. Der trockene Niederschlag ist unlöslich in allen gängigen Lösungsmitteln.

10.8. Blindproben

Tab. 16: Werte der Maxima der verschiedenen Blindproben für das System Polystyrol/Stahl

Nr.	maximale Zugkraft in kg	Dehnung in mm
Blindprobe a	20,0	0,32
Blindprobe b	20,0	0,29
Blindprobe c	16,5	0,19
Blindprobe d	11,5	0,23
Blindprobe e	10,9	0,27
Mittelwert Blindproben	15,8	0,26

Tab. 17: Werte der Maxima der verschiedenen Blindproben für das System Polystyrol/Titan

Nr.	maximale Zugkraft in kg	Dehnung in mm
Blindprobe a	8,9	0,26
Blindprobe b	9,6	0,25
Blindprobe c	9,5	0,26
Mittelwert Blindproben	9,3	0,26

Tab. 18: Werte der Maxima der verschiedenen Blindproben für das System HIPS/Stahl

Nr.	maximale Zugkraft in kg	Dehnung in mm
Blindprobe a	12,8	0,20
Blindprobe b	24,1	0,28
Blindprobe c	29,4	0,32
Blindprobe d	32,1	0,42
Blindprobe e	42,1	0,48
Mittelwert Blindproben	28,1	0,34

10.9. Zugversuche mit $S_{64}B_{53}^{85}Si^{99}P^{58}$ als Haftvermittler auf Stahl

10.9.1. Versuche mit imprägnierten Zugstäben ohne Nachbehandlung

Tab. 19: Werte zu den Versuchen mit imprägnierten Zugstäben ohne Nachbehandlung

Nr.	maximale Zugkraft in kg	Dehnung in mm
Probe a	60,5	0,63
Probe b	59,0	0,61
Probe c	59,8	0,55
Probe d	70,0	0,68
Mittelwert Proben	62,3	0,62
Mittelwert Blindproben	15,8	0,26

10.9.2. Versuche mit imprägnierten nachbehandelten Zugstäben

Tab. 20: Werte zu den Versuchen mit imprägnierten Zugstäben Nachbehandlung: Waschen mit THF

	maximale Zugkraft in kg	Dehnung in mm
Probe a	19,1	0,19
Probe b	18,3	0,23
Probe c	18,3	0,21
Probe d	17,0	0,21
Mittelwert Proben	18,2	0,21
Mittelwert Blindproben	15,8	0,26

Tab. 21: Werte zu den Versuchen mit imprägnierten Zugstäben Nachbehandlung: Erhitzen

	maximale Zugkraft in kg	Dehnung in mm
Probe a	33,8	0,35
Probe b	30,0	0,36
Probe c	40,7	0,42
Probe d	50,0	0,49
Mittelwert Proben	38,6	0,41
Mittelwert Blindproben	15,8	0,26

Tab. 22: Werte zu den Versuchen mit imprägnierten Zugstäben Nachbehandlung: Erhitzen/Waschen mit THF

	maximale Zugkraft in kg	Dehnung in mm
Probe a	48,6	0,48
Probe b	60,0	0,57
Probe c	43,9	0,45
Probe d	52,2	0,49
Mittelwert Proben	51,2	0,50
Mittelwert Blindproben	15,8	0,26

10.9.3. Versuche mit verschiedenen Konzentrationen der Diplösung

Tab. 23: Werte zu den Versuchen mit 0,03 mg/ml als Konzentrationen der Diplösung

	maximale Zugkraft in kg	Dehnung in mm
Probe a	18,7	0,20
Probe b	15,6	0,19
Probe c	16,4	0,17
Probe d	15,6	0,17
Mittelwert Proben	16,6	0,18
Mittelwert Blindproben	15,8	0,26

Tab. 24: Werte zu den Versuchen mit 0,3 mg/ml als Konzentrationen der Diplösung

	maximale Zugkraft in kg	Dehnung in mm
Probe a	19,5	0,20
Probe b	17,9	0,20
Probe c	18,7	0,19
Probe d	17,9	0,22
Mittelwert Proben	18,5	0,20
Mittelwert Blindproben	15,8	0,26

Tab. 25: Werte zu den Versuchen mit 3 mg/ml als Konzentrationen der Diplösung

	maximale Zugkraft in kg	Dehnung in mm
Probe a	21,6	0,22
Probe b	19,1	0,23
Probe c	19,1	0,23
Probe d	21,6	0,25
Mittelwert Proben	20,4	0,23
Mittelwert Blindproben	15,8	0,26

Tab. 26: Werte zu den Versuchen mit 15 mg/ml als Konzentrationen der Diplösung

	maximale Zugkraft in kg	Dehnung in mm
Probe a	30,0	0,28
Probe b	30,7	0,31
Probe c	27,9	0,28
Probe d	24,3	0,25
Mittelwert Proben	28,2	0,28
Mittelwert Blindproben	15,8	0,26

Tab. 27: Werte zu den Versuchen mit 50 mg/ml als Konzentrationen der Diplösung

	maximale Zugkraft in kg	Dehnung in mm
Probe a	56,1	0,53
Probe b	63,3	0,58
Probe c	61,9	0,55
Mittelwert Proben	60,4	0,55
Mittelwert Blindproben	15,8	0,26

10.10. Vergleichsversuche mit verschiedenen Blockcopolymeren als Haftvermittler

10.10.1. Versuche mit $S_{71}B_{10}^{44}Si^{99}P^{73}$ als Haftvermittler

Tab. 28: Werte zu den Versuchen mit $S_{71}B_{10}^{44}Si^{99}P^{73}$ als Haftvermittler

	maximale Zugkraft in kg	Dehnung in mm
Probe a	27,2	0,25
Probe b	25,5	0,25
Probe c	63,5	0,59
Mittelwert Proben	38,7	0,36
Mittelwert Blindproben	15,8	0,26

10.10.2. Versuche mit $S_{64}B_{53}^{85}Si^{99}P^{20}$ als Haftvermittler

Tab. 29: Werte zu den Versuchen mit $S_{64}B_{53}^{85}Si^{99}P^{20}$ als Haftvermittler

	maximale Zugkraft in kg	Dehnung in mm
Probe a	55,3	0,61
Probe b	38,8	0,37
Probe c	56,8	0,58
Mittelwert Proben	50,3	0,52
Mittelwert Blindproben	15,8	0,26

10.10.3. Versuche mit $S_{91} - ran - B_{09}^{85}Si^{99}P^{21}$ als Haftvermittler

Tab. 30: Werte zu den Versuchen mit $S_{91} - ran - B_{09}^{85}Si^{99}P^{21}$ als Haftvermittler

	maximale Zugkraft in kg	Dehnung in mm
Probe a	23,3	0,22
Probe b	21,4	0,28
Probe c	20,2	0,24
Probe d	44,8	0,44
Mittelwert Proben	27,4	0,30
Mittelwert Blindproben	15,8	0,26

10.10.4. Versuche mit kommerziellen Blockcopolymeren

Tab. 31: Werte zu den Versuchen mit SEBS und maleiniertem SEBS als Haftvermittler

	maximale Zugkraft in kg	Dehnung in mm
SEBS-Probe a	5,4	0,05
SEBS-Probe b	5,4	0,05
Mittelwert SEBS-Proben	5,4	0,05
mal. SEBS-Probe a	13,9	0,13
mal. SEBS-Probe b	13,2	0,15
Mittelwert mal. SEBS-Proben	13,6	0,14
Mittelwert Blindproben	15,8	0,26

10.10.5. Versuche mit phosphonsäureesterhaltigen Blockcopolymeren

Tab. 32: Werte zu den Versuchen mit PS-b-PVEP als Haftvermittler

	maximale Zugkraft in kg	Dehnung in mm
Probe a	70,0	0,72
Probe b	83,9	0,79
Probe c	87,0	0,84
Mittelwert Proben	80,3	0,78
Mittelwert Blindproben	15,8	0,26

10.10.6. Versuche mit Blockcopolymeren ohne Phosphonsäureestergruppen

Tab. 33: Werte der Maxima der verschiedenen Versuche mit den Vorstufen von *SBSiP*-Polymeren

Nr.	maximale Zugkraft in kg	Dehnung in mm
SB-Probe a	44,1	0,47
SB-Probe b	46,5	0,49
SB-Probe c	54,3	0,55
SB-Probe d	42,5	0,42
Mittelwert SB-Proben	50,3	0,49
SBSi-Probe a	31,1	0,33
SBSi-Probe b	31,9	0,35
Mittelwert SBSi-Proben	31,5	0,34
Mittelwert Blindproben	15,8	0,26

10.10.7. Versuche zur Klärung der haftvermittelnden Wirkung von $S_{64}B_{53}^{85}$

Tab. 34: Werte der Maxima der verschiedenen Versuche mit Homopolystyrol als Haftvermittler

Nr.	maximale Zugkraft in kg	Dehnung in mm
Probe a	19,3	0,21
Probe b	18,5	0,19
Mittelwert PS-Proben	18,9	0,20
Mittelwert Blindproben	15,8	0,26

Tab. 35: Werte der Maxima der verschiedenen Versuche mit $S_{50}B_{98}^{78}H_{98}$ als Haftvermittler

Nr.	maximale Zugkraft in kg	Dehnung in mm
SBH-Probe a	12,6	0,12
SBH-Probe b	14,8	0,19
SBH-Probe c	14,8	0,21
Mittelwert SBH-Proben	14,1	0,17
Mittelwert Blindproben	15,8	0,26

Tab. 36: Werte der Maxima der verschiedenen Versuche mit $S_{176} B_{191}^{08}$ als Haftvermittler

Nr.	maximale Zugkraft in kg	Dehnung in mm
SB-Probe a	42,7	0,53
SB-Probe b	46,3	0,61
SB-Probe c	65,2	0,47
Mittelwert SB-Proben	51,4	0,54
Mittelwert Blindproben	15,8	0,26

Tab. 37: Werte der Maxima der verschiedenen Versuche mit $S_{71} B_{10}^{44}$ als Haftvermittler

Nr.	maximale Zugkraft in kg	Dehnung in mm
SB-Probe a	54,0	0,46
SB-Probe b	49,1	0,39
SB-Probe c	31,3	0,29
SB-Probe d	30,4	0,30
Mittelwert SB-Proben	41,2	0,36
Mittelwert Blindproben	15,8	0,26

Tab. 38: Werte der Maxima der verschiedenen Versuche mit $S_{64} B_{53}^{85}$ als Haftvermittler; Nachbehandlung der Zugstäbe: Waschen mit THF

Nr.	maximale Zugkraft in kg	Dehnung in mm
SB-Probe a	18,7	0,21
SB-Probe b	17,0	0,20
SB-Probe c	17,0	0,17
SB-Probe d	14,5	0,17
Mittelwert SB-Proben	16,8	0,19
Mittelwert Blindproben	15,8	0,26

Tab. 39: Werte der Maxima der verschiedenen Versuche mit $S_{64}B_{53}^{85}$ als Haftvermittler; Nachbehandlung der Zugstäbe: Erhitzen

Nr.	maximale Zugkraft in kg	Dehnung in mm
SB-Probe a	71,5	0,64
SB-Probe b	74,8	0,68
SB-Probe c	62,2	0,56
SB-Probe d	71,5	0,68
Mittelwert SB-Proben	70,0	0,64
Mittelwert Blindproben	15,8	0,26

Tab. 40: Werte der Maxima der verschiedenen Versuche mit $S_{64}B_{53}^{85}$ als Haftvermittler; Nachbehandlung der Zugstäbe: Erhitzen/Waschen mit THF

Nr.	maximale Zugkraft in kg	Dehnung in mm
SB-Probe a	20,6	0,25
SB-Probe b	18,9	0,20
SB-Probe c	18,9	0,20
SB-Probe d	18,3	0,19
Mittelwert SB-Proben	19,2	0,21
Mittelwert Blindproben	15,8	0,26

10.11. Versuche mit verschiedenen Matrixpolymeren

10.11.1. Versuche mit HIPS

Tab. 41: Werte der Maxima der verschiedenen Versuche für das System HIPS/Stahl

Nr.	maximale Zugkraft in kg	Dehnung in mm
Probe a	141,8	1,79
Probe b	146,1	1,75
Mittelwert Proben	143,9	1,77
Mittelwert Blindproben	28,1	0,34

10.11.2. Versuche mit SEBS

Tab. 42: Werte der Maxima der verschiedenen Versuche für das System SEBS/Stahl

Nr.	maximale Zugkraft in kg	Dehnung in mm
Probe a	13,2	11,0
Probe b	11,9	5,2
Blindprobe	8,0	0,7

10.12. Versuche mit verschiedenen Metallen

10.12.1. Versuche mit Aluminium

Tab. 43: Werte der Maxima der verschiedenen Versuche für das System Polystyrol/Aluminium

Nr.	maximale Zugkraft in kg	Dehnung in mm
Probe Standardvorbehandlung	36,6	0,49
Probe ohne Vorbehandlung	62,1	0,85
Blindprobe	30,0	0,29

10.12.2. Versuche mit Titan

Tab. 44: Werte der Maxima der verschiedenen Versuche für das System Polystyrol/Titan

Nr.	maximale Zugkraft in kg	Dehnung in mm
Probe a	21,9	0,75
Probe b	19,0	0,62
Probe c	20,1	0,59
Mittelwert Proben	20,3	0,65
Mittelwert Blindproben	9,3	0,26

10.13. Kontaktwinkelmessungen

Tab. 45: Ergebnisse der Kontaktwinkelmessungen auf blankem Stahl

Versuche	Winkel in °
1	59
	58,8
	59,2
	59
	55,8
	55,2
	55,2
Mittelwert für 1	56,7
2	54,6
	54,5
	54,5
	54,5
	54,2
	54,5
	54,4
	54,5
	58,8
	60,3
	60,3
	60
	58,9
Mittelwert für 2	57,2
Mittelwert gesamt	56,9

Tab. 46: Ergebnisse der Kontaktwinkelmessungen auf imprägniertem Stahl

Versuche	Winkel in °
1	102,3
	103,4
	102,5
	102,4
	103,5
Mittelwert für 1	102,8
2	90
	90
	90,3
	90
	90,1
	89,9
Mittelwert für 2	90,1
3	90,7
	90,2
	90,6
	90,2
	90,4
Mittelwert für 3	90,4
Mittelwert gesamt	94,4

11. Danksagung

Ganz im Besonderen gebührt mein Dank meiner Familie, speziell meiner Frau Conny. Sie ist es die täglich für mich da ist, die sich mit mir über die schönen Dinge des Lebens freut und mich in den Arm nimmt wenn es mir nicht gut geht. Aber auch meinen Eltern Elisabeth und Rigo möchte ich für vieles in meiner Promotionszeit danken. Das Leben in ihrem Mehrfamilienhaus hat für mich Manches vereinfacht und mir Ressourcen für meine Promotion bewahrt. Ob sie Zeit für ein Gespräch im Treppenhaus haben, wir uns zum Essen treffen, sie uns bei unserer Hochzeit unterstützten oder ich einen ruhigen Bereich zum Zusammenschreiben dieser Dissertation hatte, sie halfen und helfen mir im Kleinen und Großen.

Meinem Doktorvater Herrn Prof. Dr. Matthias Rehahn danke ich herzlich für die Aufnahme in seinen Arbeitskreis. Ich habe die fachlichen Gespräche mit ihm genossen, mich aber auch gefreut wenn Gespräche persönlicher wurden. In der Danksagung zu meiner Diplomarbeit steht: „Das Büro von Herrn Rehahn verließ ich meist mit einem guten Gefühl und neuer Motivation“, daran hat sich auch in meiner Promotionszeit nichts geändert.

Herrn Dr. Roland Klein danke ich im Besonderen für sein hier sein und so sein. Es hat mich sehr gefreut ein Thema aus seiner Abteilung zu beackern. Er hat immer ein offenes Ohr. Ob organisatorisches oder fachliches Problem, er bemüht sich tatkräftig. Ich danke auch ihm für so manches persönliche Gespräch, aber ebenfalls fachliche Diskussionen mit Herrn Klein sind erfrischend. Von ihm nehme ich mit: Alles ist denkbar und wenn ein Gegenargument den Plan aussichtslos erscheinen lässt, werden die Parameter entsprechend geändert und weiter gemacht, bis es irgendwie hinhaut.

Herrn Prof. Dr. Markus Biesalski danke ich für die freundliche Übernahme des Korreferats zu meiner Arbeit.

Frau Cornelia „Conny“ Gräfin danke ich für die Unterstützung bei vielen organisatorischen Belangen. Ob es um Abrechnungen, Termine oder nur um ein freundliches Gespräch ging, konnte ich auf sie zählen. Ich werde es vermissen bei ihr anzurufen und zu sagen: „Hallo Conny, hier ist der Konny.“ Allerdings eine Telefonnummer ist ja schnell gewählt.

Weiterhin verdienen meine Laborkollegen aus Großraumlabor 350 meinen Dank. Da waren anfänglich noch Herr Dr. Christopher „Toffa“ Neumann mit dem ich oft tiefgründige Gespräche über Gott und die Welt führte. Seine chaotische, aber äußerst lebenswerte Art habe ich nach Beendigung seiner Promotion vermisst. Aber schöne Gespräche neben fachlichem Austausch verbinde ich auch mit den anderen Laborkollegen. Ob ich mich mit Frau Serena Nickel über den Glauben austauschte oder mit Herrn Jochen Wulff über Fahrräder und Whisky. Teilweise waren die drei mehr Freunde als Kollegen und wir brachten uns oft

gegenseitig mit lustigen Geschichten zum Lachen oder mit ernsten Geschichten zum Nachdenken. In Labor 350 erlebte ich immer eine angenehme Arbeitsatmosphäre und hatte einen ruhigen Ort für kreatives Schaffen.

Herrn Alexander Ungefug danke ich für seine offene und ausgleichende Art, die mir öfter eine angenehme Mittagspause oder einen schönen Feierabend beschert hat. Auch ihn betrachte ich eher als Freund, als als Arbeitskollegen. Zusätzlich danke ich ihm für die Unterstützung bei den Arbeiten mit dem Anionikreaktor.

Herrn Dr. Markus Gallei danke ich für viele Gespräche bei einem aromatischen Espresso in der Kühle oder beim schwedischen Schachspiel. Außerdem danke ich ihm für das zur Verfügung gestellte PS-b-PVEP.

Frau Marion Trautmann und Herrn Dr. Matthias Wittemann danke ich für die Durchführung der GPC-Analysen meiner Produkte.

Karsten Rode, Matthäus Mlynek, Hans Kohte, Nicole Vilbrandt und Christian Schrautzer danke ich für die Unterstützung bei der Erhebung verschiedener analytischer Daten.

Herrn Jan Spengler danke ich für die Hilfe mit der manchmal widerspenstigen Zugprüfmaschine.

Herrn Dr. Rudolf Pfaendner danke ich für die schnelle Beschaffung von maleiniertem SEBS.

Und last but not least möchte ich allen anderen Mitgliedern des Arbeitskreises danken mit denen ich ein Stück Weg gemeinsam gegangen bin. Viele Gespräche und auch Aktivitäten bezüglich der Arbeit, aber auch darüber hinaus haben meine Promotionszeit farbig gemacht.

12. Literatur

- [1] The-World-Bank, **2008**, *Indicator: Motor vehicles (per 1,000 people)*, Indicator Code: IS.VEH.NVEH.P3.
- [2] verglichen wurden die Fahrzeugleergewichte eines üblichen Familienwagens von 1972 VW Käfer 860 kg, 1992 VW Golf 960 kg und 2012 VW Golf 1322 kg; nach VW-Datenblättern.
- [3] Statistisches-Bundesamt-Deutschland, 04. April **2006**, Pressemitteilung, Nr. 148, Autofahren vor 100 Jahren viel gefährlicher als heute.
- [4] W. P. Claus Bischof, *Adhäsion – Theoretische und experimentelle Grundlagen* **1983**, Akademie-Verlag, Berlin.
- [5] C. Bischof, A. Bauer, W. Possart, R. Kapelle and R. D. Schulze, *Acta Polymerica* **1989**, 40, 214-221.
- [6] C. Bischof, *Materialwissenschaft und Werkstofftechnik* **1993**, 24, 33-41.
- [7] N. A. d. Bruyne, *Flight* **1939**, 28.
- [8] B. V. Derjagin, *Adhaesion fester Koerper* **1973**, Moskau: Nauka.
- [9] S. S. Vojutzki, *Autohesion and Adhesion of High Polymers* **1963**, New York/London/Sydney : Interscience Publisher.
- [10] R. J. Good and E. Elbing, *Industrial & Engineering Chemistry* **1970**, 62, 54-78.
- [11] D. Nikolova, *Disseration* **2005**, Halle.
- [12] F. Wieses, D. Paul, W. Possart, G. Malsch and E. Bossin, *Acta Polymerica* **1990**, 41, 95-98.
- [13] H. Gleich, *Disseration* **2004**, Duisburg.
- [14] G. I. Barenblatt in *The Mathematical Theory of Equilibrium Cracks in Brittle Fracture*, Vol. Volume 7 Eds.: T. v. K. G. K. F. H. v. d. D. H.L. Dryden and L. Howarth), Elsevier, **1962**, pp. 55-129.
- [15] DIN-Norm, 16920.
- [16] A. P. K. L. Mittal, *Adhesion Protmotion Techniques. Technological Applications* **1999**, Marcel Dekker, Inc. New York Basel.
- [17] H. W. Dettner, *Lexikon fuer Metalloberflaechenveredelung* **1989**, Eugen G. Leuze Verlag, Saulgau, Deutschland.
- [18] G. Fourche, *Polymer Engineering & Science* **1995**, 35, 968-975.
- [19] M. Stratmann, *Advanced Materials* **1990**, 2, 191-195.
- [20] A.J. Kinloch, *Adhesion and Adhessives* **1987**, Chapman and Hall, London.
- [21] C. Bram, C. Jung and M. Stratmann, *Fresenius' Journal of Analytical Chemistry* **1997**, 358, 108-111.
- [22] L. D'Orazio, R. Guarino, C. Mancarella, E. Martuscelli and G. Cecchin, *Journal of Applied Polymer Science* **1997**, 65, 1539-1553.
- [23] T. Brand, *Dissertation* **2000**, Mainz.
- [24] J. Pristavok, *Disseration* **2006**, Dresden.
- [25] P. Crimmann, *Disseration* **2003**, Halle.
- [26] C. C. Anderson, *Industrial and Engineering Chemistry* **1968**, 60, 80-87.
- [27] R. M. P. Jr and M. D. R, *US Patent* **2011**, US 2011/0250346 A1.
- [28] D. Kuckling, J. Hoffmann, M. Plötner, D. Ferse, K. Kretschmer, H.-J. P. Adler, K.-F. Arndt and R. Reichelt, *Polymer* **2003**, 44, 4455-4462.
- [29] W. S. Fulton and J. M. Hilton, *PCT* **2007**, WO 2007/144609 A1.
- [30] J. Stein and M. W. Davis, *US Patent* **1995**, US 005468794A.
- [31] S. T. December and M. W. H., *U.S. Pat. Appl. Pub.* **2011**, US 2011/0059244 A1.
- [32] W. C. Wang, R. K. H. Vora, E. T. Kang and K. G. Neoh, *Macromolecular Materials and Engineering* **2003**, 288, 152-163.
- [33] D. Wu, T. Zhang, W.-C. Wang, L. Zhang and R. Jin, *Polymers for Advanced Technologies* **2008**, 19, 335-341.

- [34] M. E. Harmon, D. Kuckling, P. Pareek and C. W. Frank, *Langmuir* **2003**, *19*, 10947-10956.
- [35] BASF, *Produktdatenblatt, Vinylphosphonsäure: Spezialmonomere mit herausragenden Eigenschaften* **2008**, <http://intermediates.basf.com>, 1f.
- [36] J. Ellis and A. D. Wilson, *Polymer International* **1991**, *24*, 221-228.
- [37] N. Moszner, F. Zeuner, S. Pfeiffer, I. Schurte, V. Rheinberger and M. Drache, *Macromolecular Materials and Engineering* **2001**, *286*, 225-231.
- [38] C. Brondino, B. Boutevin, J.-P. Parisi and J. Schrynemackers, *Journal of Applied Polymer Science* **1999**, *72*, 611-620.
- [39] C. Bressy-Brondino, B. Boutevin, Y. Hervaud and M. Gaboyard, *Journal of Applied Polymer Science* **2002**, *83*, 2277-2287.
- [40] S. Flink, F. C. J. M. van Veggel and D. N. Reinhoudt, *Advanced Materials* **2000**, *12*, 1315-1328.
- [41] V. Chechik, R. M. Crooks and C. J. M. Stirling, *Advanced Materials* **2000**, *12*, 1161-1171.
- [42] P. H. Mutin, G. Guerrero and A. Vioux, *Journal of Materials Chemistry* **2005**, *15*, 3761-3768.
- [43] O. Acton, D. Hutchins, L. Árnadóttir, T. Weidner, N. Cernetic, G. G. Ting, T.-W. Kim, D. G. Castner, H. Ma and A. K. Y. Jen, *Advanced Materials* **2011**, *23*, 1899-1902.
- [44] E. L. Hanson, J. Schwartz, B. Nickel, N. Koch and M. F. Danisman, *Journal of the American Chemical Society* **2003**, *125*, 16074-16080.
- [45] E. S. Gawalt, M. J. Avaltroni, N. Koch and J. Schwartz, *Langmuir* **2001**, *17*, 5736-5738.
- [46] E. S. Gawalt, G. Lu, S. L. Bernasek and J. Schwartz, *Langmuir* **1999**, *15*, 8929-8933.
- [47] L. Netzer and J. Sagiv, *Journal of the American Chemical Society* **1983**, *105*, 674-676.
- [48] E. J. Iris Maege, Axel Henke, Hans-Juergen P. Adler, and C. J. a. M. S. Christian Bramb, *Macromol. Symp.* **1997**, *126*, 7-24.
- [49] U. Anttila, C. Vocke and J. Seppälä, *Journal of Applied Polymer Science* **1999**, *72*, 877-885.
- [50] M. Destarac, C. Bonnet-gonnet and A. Cadix, *Eur. Pat. Appl.* **2008**, EP1483344.
- [51] P. J. Flory, *The Journal of Chemical Physics* **1942**, *10*, 51-61.
- [52] M. L. Huggins, *The Journal of Physical Chemistry* **1942**, *46*, 151-158.
- [53] M. L. Huggins, *Journal of the American Chemical Society* **1942**, *64*, 1712-1719.
- [54] F. S. Bates and G. H. Fredrickson, *Physics Today* **1999**, *52*, 32-38.
- [55] F. S. BATES, *Science* **1991**, *251*, 898-905.
- [56] H. A. Klok and S. Lecommandoux, *Advanced Materials* **2001**, *13*, 1217-1229.
- [57] D. A. Hajduk, P. E. Harper, S. M. Gruner, C. C. Honeker, G. Kim, E. L. Thomas and L. J. Fetters, *Macromolecules* **1994**, *27*, 4063-4075.
- [58] M. P. N. Hadjichristidis, H. Iatrou, *Adv. Polym. Sci.* **2005**, *189*, 1.
- [59] M. Szwarc, M. Levy and R. Milkovich, *Journal of the American Chemical Society* **1956**, *78*, 2656-2657.
- [60] M. Szwarc, *Nature* **1956**, *178*, 1168.
- [61] M. Miyamoto, M. Sawamoto and T. Higashimura, *Macromolecules* **1984**, *17*, 265-268.
- [62] R. Faust and J. P. Kennedy, *Polymer Bulletin* **1986**, *15*, 317-323.
- [63] J.-S. Wang and K. Matyjaszewski, *Journal of the American Chemical Society* **1995**, *117*, 5614-5615.
- [64] K. Matyjaszewski and J. Xia, *Chemical Reviews* **2001**, *101*, 2921-2990.
- [65] J. Chiefari, Y. K. Chong, F. Ercole, J. Krstina, J. Jeffery, T. P. T. Le, R. T. A. Mayadunne, G. F. Meijs, C. L. Moad, G. Moad, E. Rizzardo and S. H. Thang, *Macromolecules* **1998**, *31*, 5559-5562.
- [66] A. Favier and M.-T. Charreyre, *Macromolecular Rapid Communications* **2006**, *27*, 653-692.
- [67] J. B. Edson, Z. Wang, E. J. Kramer and G. W. Coates, *Journal of the American Chemical Society* **2008**, *130*, 4968-4977.

- [68] C. Capacchione, F. De Carlo, C. Zannoni, J. Okuda and A. Proto, *Macromolecules* **2004**, 37, 8918-8922.
- [69] V. Balsamo, F. von Gyldenfeldt and R. Stadler, *Macromolecular Chemistry and Physics* **1996**, 197, 1159-1169.
- [70] J. Beckmann, C. Auschra and R. Stadler, *Macromolecular Rapid Communications* **1994**, 15, 67-72.
- [71] K. F. O'Driscoll and A. V. Tobolsky, *Journal of Polymer Science* **1959**, 35, 259-265.
- [72] A. Hirao and S. Nakahama, *Acta Polymerica* **1998**, 49, 133-144.
- [73] D. Hesterwerth, D. Beckelmann and F. Banderhann, *Journal of Applied Polymer Science* **1999**, 73, 1521-1532.
- [74] C. L. Almeida and L. C. Akcelrud, *Polymer International* **1998**, 47, 497-502.
- [75] T. Bunlaksananusorn and P. Knochel, *Tetrahedron Letters* **2002**, 43, 5817-5819.
- [76] M. Finke and H. J. Kleiner in *(Acetoxyalkyl)phosphonates*, Vol. Farbwerke Hoechst A.-G. . **1972**, p. 10 pp.
- [77] N. Prileschajew, *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft* **1909**, 42, 4811-4815.
- [78] K. W. Woods and P. Beak, *Journal of the American Chemical Society* **1991**, 113, 6281-6283.
- [79] W. Adam, R. Curci and J. O. Edwards, *Accounts of Chemical Research* **1989**, 22, 205-211.
- [80] T. Linker, *Angewandte Chemie International Edition in English* **1997**, 36, 2060-2062.
- [81] T. Katsuki and K. B. Sharpless, *Journal of the American Chemical Society* **1980**, 102, 5974-5976.
- [82] Glayden, Greeves, Warren and Wothers, *Organic Chemistry* **2006**, Oxford University Press, 505 f.
- [83] H. C. Brown, *Science* **1980**, 210, 485-492.
- [84] H. C. Brown and B. C. S. Rao, *Journal of the American Chemical Society* **1956**, 78, 5694-5695.
- [85] H. C. Brown and B. Singaram, *Accounts of Chemical Research* **1988**, 21, 287-293.
- [86] B. Marciniec, *Comprehensive Handbook on Hydrosilylation* **1992**, Pergamon, Oxford, 3.
- [87] C. A. Burkhard and R. H. Kriebel, *Journal of the American Chemical Society* **1947**, 69, 2687-2689.
- [88] F. W. Pietrusza, L. H. Sommer and F. C. Whitmore, *Journal of the American Chemical Society* **1948**, 70, 484-486.
- [89] A. J. Barry, L. DePree, J. W. Gilkey and D. E. Hook, *Journal of the American Chemical Society* **1947**, 69, 2916-2916.
- [90] J. L. Speier, J. A. Webster and G. H. Barnes, *Journal of the American Chemical Society* **1957**, 79, 974-979.
- [91] B. D. G. E. Karstedt, *US Patent* 3 715 334 **1973**.
- [92] A. J. Chalk and J. F. Harrod, *Journal of the American Chemical Society* **1965**, 87, 16-21.
- [93] U. Will, D. Veljanovski, P. Härter and B. Rieger, *Macromolecules* **2010**, 43, 934-938.
- [94] F. Wurm, F. J. Lopez-Villanueva and H. Frey, *Macromolecular Chemistry and Physics* **2008**, 209, 675-684.
- [95] D. W. Chung and T. G. Kim, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* **2007**, 13, 571-577.
- [96] A. Michaelis and R. Kaehne, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1898**, 31, 1048-1055.
- [97] B. A. Arbusov, *Pure Appl. Chem.* **1964**, 9, 307-335.
- [98] W. S. Wadsworth and W. D. Emmons, *Journal of the American Chemical Society* **1961**, 83, 1733-1738.
- [99] B. E. Maryanoff and A. B. Reitz, *Chemical Reviews* **1989**, 89, 863-927.
- [100] Y.-C. Yang, L. L. Szafraniec, W. T. Beaudry, D. K. Rohrbaugh, L. R. Procell and J. B. Samuel, *The Journal of Organic Chemistry* **1996**, 61, 8407-8413.
- [101] R. Perrin, M. Elomaa and P. Jannasch, *Macromolecules* **2009**, 42, 5146-5154.

- [102] F. C. Schilling, F. A. Bovey, S. Tseng and A. E. Woodward, *Macromolecules* **1983**, *16*, 808-816.
- [103] F. R. De Risi, L. D'Ilario and A. Martinelli, *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry* **2004**, *42*, 3082-3090.
- [104] R. B. Grubbs, M. E. Broz, J. M. Dean and F. S. Bates, *Macromolecules* **2000**, *33*, 2308-2310.
- [105] T. C. Chung, M. Raate, E. Berluche and D. N. Schulz, *Macromolecules* **1988**, *21*, 1903-1907.
- [106] M. Steuer, M. Rehahn and M. Ballauff, *Die Makromolekulare Chemie* **1993**, *194*, 2395-2410.
- [107] H.-G. Elias, *Makromoleküle Band 1, 5. Auflage* **1990**, Hütig & Wepf Verlag Basel, 565.
- [108] X. Guo, R. Farwaha and G. L. Rempel, *Macromolecules* **1990**, *23*, 5047-5054.
- [109] E. Riedel, *Anorganische Chemie* **1999**, de Gruyter, 119.
- [110] E. de Wolf, E. A. Speets, B.-J. Deelman and G. van Koten, *Organometallics* **2001**, *20*, 3686-3690.
- [111] C. Kim, Z. Wang, H.-J. Choi, Y.-G. Ha, A. Facchetti and T. J. Marks, *Journal of the American Chemical Society* **2008**, *130*, 6867-6878.
- [112] K. T. Nielsen, K. Bechgaard and F. C. Krebs, *Macromolecules* **2005**, *38*, 658-659.
- [113] K. T. Nielsen, K. Bechgaard and F. C. Krebs, *Synthesis* **2006**, *2006*, 1639,1644.
- [114] H. Kriegsmann and H. Beyer, *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie* **1961**, *311*, 180 - 185.
- [115] H. G. O. Becker, W. Berger and G. Dornscheke, *Organikum* **2004**, Wiley-VCH; Auflage: 22., 343f.
- [116] L. Delain-Bioton, D. Villemin and P.-A. Jaffrès, *European Journal of Organic Chemistry* **2007**, *2007*, 1274-1286.
- [117] X.-m. Gan, B. M. Rapko, J. Fox, I. Binyamin, S. Pailloux, E. N. Duesler and R. T. Paine, *Inorganic Chemistry* **2006**, *45*, 3741-3745.
- [118] T. E. Clark, M. Makha, A. N. Sobolev, D. Su, H. Rohrs, M. L. Gross, J. L. Atwood and C. L. Raston, *New Journal of Chemistry* **2008**, *32*, 1478-1483.
- [119] W. Brockmann, P. L. Geiß, J. Klingen and B. Schröder, *Klebtechnik* **2005**, Wiley-VCH Weinheim.
- [120] J. Pietschmann, *Industrielle Pulverbeschichtungen* **2003**, Vieweg Verlag/GWV Fachverlage GmbH Wiesbaden, 363f.
- [121] H. Rachapudy, G. G. Smith, V. R. Raju and W. W. Graessley, *Journal of Polymer Science: Polymer Physics Edition* **1979**, *17*, 1211-1222.
- [122] J. U. Schierholz and G. P. Hellmann, *Polymer* **2003**, *44*, 2005-2013.
- [123] F. Zaïri, M. Naït-Abdelaziz, J. M. Gloaguen and J. M. Lefebvre, *International Journal of Plasticity* **2008**, *24*, 945-965.
- [124] P. Thissen, M. Valtiner and G. Grundmeier, *Langmuir* **2009**, *26*, 156-164.
- [125] H. Immink, *Dissertation* **2009**, Rheinische Universität Bonn, 6f.
- [126] L. Jiang, Y. Zhao and J. Zhai, *Angewandte Chemie International Edition* **2004**, *43*, 4338-4341.

Weiterstadt, 16. Mai 2012

Konrad Burlon
Rheinstr. 36
64331 Weiterstadt

Eidesstattliche Erklärung

Ich erkläre hiermit an Eides Statt, dass ich meine Dissertation selbstständig und nur mit den angegebenen Hilfsmitteln angefertigt habe.

(Konrad Burlon)

Weiterstadt, 16. Mai 2012

Konrad Burlon
Rheinstr. 36
64331 Weiterstadt

Erklärung

Ich erkläre hiermit, noch keinen Promotionsversuch unternommen zu haben.

(Konrad Burlon)

Lebenslauf

Persönliche Daten

Name: Konrad Burlon
Geburtsdatum: 18.04.1981
Geburtsort: Frankfurt am Main
Familienstand : verheiratet
Anschrift: Rheinstr. 36, 64331 Weiterstadt

Bildungsgang

1987 – 1991 Carl-Ulrich-Schule, Grundschule, Weiterstadt
1991 – 2000 Albrecht-Dürer-Schule, Schulzweig: Gymnasium, Weiterstadt

Akademischer Werdegang

10/2000 – 09/2007 Diplomstudium der Chemie an der Technischen Universität Darmstadt
09/2007 – 03/2008 Diplomarbeit am Ernst-Berl-Institut für Technische und Makromolekulare Chemie der Technischen Universität Darmstadt
Thema: Darstellung katalytisch aktiver Metallocene zur Polymerisation von Olefinen
Betreuer: Prof. Dr. Matthias Rehahn
Hochschulabschluss: Diplom-Ingenieur
seit 05/2008 Promotion am Ernst-Berl-Institut für Technische und Makromolekulare Chemie der Technischen Universität Darmstadt
Betreuer: Prof. Dr. Matthias Rehahn

Weiterstadt, 16. Mai 2012

Konrad Burlon